



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**DIAGNOSTIKA PLAZMATU GENEROVANÉHO V  
ATMOSFÉŘE SIMULUJÍCÍ PODMÍNKY NA MARSU**

DIAGNOSTICS OF PLASMA GENERATED IN THE ATMOSPHERE SIMULATING MARS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. Nikola Fojtíková

**VEDOUcí PRÁCE**

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2021

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1608/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Nikola Fojtíková**  
Studijní program: Spotřební chemie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Diagnostika plazmatu generovaného v atmosféře simulující podmínky na Marsu

### Zadání diplomové práce:

- Seznamte se s problematikou plazmatu generovaného v plynech a jeho diagnostikou.
- Proveďte odbornou rešerši zaměřenou na využití jednotlivých diagnostických metod při studiu atmosfér vesmírných těles.
- Vhodnými diagnostickými metodami identifikujte produkty vzniklé při generaci plazmatu v atmosféře CO<sub>2</sub> a jeho směsích.
- Prostudujte vliv experimentálních podmínek na vzniklé produkty.

### Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

---

Bc. Nikola Fojtíková

student(ka)

---

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

vedoucí práce

---

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

---

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

děkan

## **ABSTRAKT**

Cílem diplomové práce byla diagnostika plazmatu generovaného v atmosféře simulující podmínky na Marsu. Tato diplomová práce je zaměřena na simulaci atmosféry Marsu za atmosférického tlaku a běžné laboratorní teploty. Díky podobným podmínkám atmosféry Marsu se Zemí byla tato planeta zkoumána již v minulosti a výzkum trvá dodnes. Atmosféra Marsu je složena převážně z oxidu uhličitého, který tvoří více jak 90 % atmosféry Marsu. Na simulaci atmosféry Marsu byl využit doutnavý výboj generovaný ve speciálním reaktoru za atmosférického tlaku při průtoku čistého CO<sub>2</sub>. Část měření proběhla pouze v čistém CO<sub>2</sub> při změně proudu 20, 25, 30, 35 a 40 mA. Část měření se zaměřila na studium vlivu přídavku různých plynů jako je dusík, vodík a metan při změnách jejich průtoků 1, 2, 3, 4 a 5 sccm. Produkty vznikající ve speciálním reaktoru byly analyzovány pomocí hmotnostního spektrometru s protonovou ionizací a analyzátozem doby letu. Pro diagnostiku a složení plazmatu byla použita optická emisní spektrometrie. Byly detekovány převážně jednoduché alifatické uhlovodíky, alkoholy, aldehydy a ketony. Se zvyšováním průtoků jednotlivých plynů vznikaly i složitější aromatické sloučeniny s vyšší molekulovou hmotností. Odpovídající si hmotnostní a optická emisní spektra byla měřena současně.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

plazma, elektrický výboj, doutnavý výboj, Mars, hmotnostní spektrometrie, optická emisní spektrometrie, PTR-TOF, CO<sub>2</sub>, produkty výboje

## **ABSTRACT**

The aim of the diploma thesis was the diagnostics of plasma generated in the atmosphere simulating conditions on Mars. This diploma thesis is focused on the simulation of Mars' atmosphere at atmospheric pressure and normal laboratory temperature. Due to the similar conditions of Mars' atmosphere with Earth, this planet has been explored in the past as well as up to now. Mars' atmosphere is composed mostly of carbon dioxide, which makes up more than 90 % of Mars' atmosphere. A glow discharge generated in a special reactor at atmospheric pressure at a flow of pure CO<sub>2</sub> was used to simulate the atmosphere of Mars. Part of the measurement was performed only in pure CO<sub>2</sub> with changing current of 20, 25, 30, 35 and 40 mA. Part of the measurements was focused on the study of the effect of the addition of various gases, such as nitrogen, hydrogen and methane, at changes in their flow rates of 1, 2, 3, 4 and 5 sccm. The products formed in the special reactor were analysed using a mass spectrometer with proton ionization and with a flight time analyser. Optical emission spectrometry was used for plasma diagnostics and composition. Mainly simple aliphatic hydrocarbons, alcohols, aldehydes, and ketones were detected. With increasing flow rates of the individual gases, more complex aromatic compounds with higher molecular weights were formed. Corresponding mass and optical emission spectra were measured simultaneously.

## **KEYWORDS**

plasma, electric discharge, glow discharge, Mars, mass spectrometry, optical emission spectrometry, PTR-TOF, CO<sub>2</sub>, discharge products

FOJTÍKOVÁ, Nikola. *Diagnostika plazmatu generovaného v atmosféře simulující podmínky na Marsu* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-17]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131265>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala panu doc. RNDr. Františkovi Krčmovi, Ph.D. za asistenci při všech experimentech v laboratoři plazmochemie, cenné rady během měření a následně i při vyhodnocování výsledků a také za pomoc při vyhodnocování a rychlou komunikaci. Dále bych chtěla poděkovat vedoucí mé diplomové práce paní Ing. Zdence Kozákové, Ph.D. za pomoc, cenné rady, kontrolu při zpracování mé práce a rychlou komunikaci. Ráda bych také poděkovala mému konzultantovi Ing. Stanislavu Chudjákovi za sestavení aparatury, pomoc při zpracování výsledků a cenné rady.

# OBSAH

1 ÚVOD.....	8
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY .....	9
2.1 Pozemské planety .....	9
2.1.1 Mars.....	9
2.1.2 Venuše .....	10
2.1.3 Země.....	10
2.1.4 Titan .....	11
2.2 Mise planety Mars .....	12
2.2.1 Mise Mars Pathfinder .....	12
2.2.2 Vyhledávací rover Mars (MER).....	12
2.2.3 Program ExoMars Trace Gas Orbiter (TGO).....	13
2.2.4 Laboratoř Mars Science (MSL).....	13
2.2.5 Současné mise na Mars .....	14
2.2.6 Budoucí mise na Mars .....	14
2.3 Plazma generované elektrickým výbojem.....	15
2.3.1 Definice ideálního plazmatu.....	16
2.3.2 Elektrický výboj .....	16
2.3.3 Reakce probíhající ve výboji.....	18
2.4 Diagnostické metody a jejich kombinace.....	23
2.4.1 Hmotnostní spektrometrie .....	23
2.4.2 Optická emisní spektrometrie (OES) .....	25
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	26
3.1 Schéma aparatury .....	26
3.2 Použité chemikálie.....	29
3.3 Metodika experimentu.....	30
3.3.1 Měření a vyhodnocení pomocí MS .....	30
3.3.2 Měření pomocí OES.....	31
4 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	32
4.1 Identifikace sloučenin vznikajících ve výboji pomocí MS .....	32
4.1.1 Analýza sloučenin vznikajících v čistém CO <sub>2</sub> při změně proudu .....	33
4.1.2 Analýza sloučenin vznikajících při přidavku dusíku .....	35

4.1.3	Analýza sloučenin vznikajících při přidavku vodíku .....	39
4.1.4	Analýza sloučenin vznikajících při přidavku metanu .....	43
4.2	Identifikace sloučenin vznikajících ve výboji pomocí OES.....	48
4.2.1	Analýza sloučenin emitujících v UV oblasti.....	48
4.2.2	Analýza sloučenin emitujících ve VIS oblasti .....	52
5	ZÁVĚR.....	56
6	SEZNAM LITERATURY.....	58
7	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	62

# 1 ÚVOD

Stejně jako v minulosti, tak i v dnešní době se celosvětový výzkum zaměřuje na průzkum a studium různých planet sluneční soustavy, zda může existovat život i na jiných planetách, než je planeta Země. Nejvíce zkoumanou planetou je Mars, která je Zemi nejbliž. Podle studií bylo zjištěno, že prostředí Marsu se v minulosti více podobalo prostředí Zemi. V minulosti bylo realizováno několik misí na planetu Mars, kde hlavní úlohou těchto misí bylo prozkoumat podrobněji půdu, horniny a místní geologické prostředí, zejména v jejich tvorbě, struktuře a chemickém složení. Nejčerstvější přísun informací si vědci nejen z NASA slibují od vozítka Perseverance, které úspěšně přistálo na Marsu v únoru 2021. Cílem všech těchto misí je dokázat existenci života, a určit tak obyvatelnost planety.

V minulosti byly provedeny různé experimenty laboratorních simulací planetárních atmosfér. Příkladem může být simulace syntézy plynů elektrickými výboji (zpočátku většinou jiskrový), např. syntéza  $\text{H}_2\text{O}$  či  $\text{N}_2$ . Anglický chemik a fyzik Henry Cavendish, který objevil vodík v roce 1766, dokázal, že voda je sloučenina kyslíku s vodíkem. Cavendish syntetizoval vodu a to tak, že vytvořil směs vodíku a kyslíku, tuto směs zapálil elektrickou jiskrou, která ji přeměnila na vodu. Dokázal tak, že váha vzniklé vody se rovná váze obou plynů, které vstoupily do reakce. O rok později syntetizoval další sloučeninu, kdy směs kyslíku a dusíku přeměnil elektrickým výbojem v kyselinu dusičnou. Pozornost přitáhl také výzkum vzniku tzv. prekurzorů života, kdy byla laboratorně zkoumána simulace původní atmosféry na Zemi. Metan, dusík, kyslík aj. plyny, představovaly atmosféru Země nad slaným roztokem simulujícím moře s vytvořeným jiskrovým výbojem jakožto bleskovou aktivitou. Tento výzkum spadá do 50. let 20. století a je pojmenovaný podle dvou významných vědců zabývajících se touto problematikou jako tzv. Miller–Urey experiment. Jeho výsledkem bylo vytvoření velkého množství organických produktů včetně aminokyselin, tedy základních kamenů proteinů. Na tento experiment navázala řada pokračovatelů a produkty experimentu jsou zkoumány dodnes. Cílem bylo simulovat podmínky na povrchu Země. V současné době se zkoumají různá složení atmosfér, zejména atmosféra Titanu, Marsu apod., při působení různých typů výbojů, nejčastěji doutnavého výboje či klouzavého oblouku. [1–3]

Daná práce se zabývá laboratorní simulací atmosféry Marsu a chemických procesů, které v ní pravděpodobně probíhají, s cílem přiblížit se reálným podmínkám na této planetě. Atmosféra je simulována plynou směsí složenou především z oxidu uhličitého s různými poměry dalších plynů jako je vodík, dusík a metan. Meteorologické děje probíhající v atmosféře Marsu, zejména pak blesková aktivita, jsou simulovány generací elektrického výboje. Vznikající plazma iniciuje v plyné směsi fyzikálně-chemické procesy vedoucí k tvorbě značného množství nových produktů. Vznikající produkty a jejich identifikace byly studované pomocí optické emisní spektrometrie (OES) a hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací (PTR-MS).



## 2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Planety naší sluneční soustavy se dělí na různé kategorie. Dvě hlavní kategorie jsou podle jejich složení na kamenné a plynné. Plynné planety jsou tvořeny převážně z plyných prvků, proto je nemožné, aby na těchto planetách existoval život. Planety se také dělí na vnitřní a vnější podle toho, jak daleko obíhají kolem Slunce. Můžeme je také rozdělit podle velikosti na velké a malé. Mezi hlavní planety, které se zkoumaly již v minulosti a v dnešní době jsou více studovány s cílem dokázat existenci života na těchto planetách, se řadí zejména tzv. vnitřní planety neboli pozemské a zároveň kamenné planety. Mezi tyto planety patří Merkur, Venuše, Země a Mars. [4]

### 2.1 Pozemské planety

Merkur, Venuše, Země a Mars jsou vnitřní planety sluneční soustavy, které se nazývají pozemské. Tyto planety se také nazývají kamenné planety. Kamenné planety jsou tvořeny hlavně pevnými prvky, které tvoří půdu a horniny, a poté k nim byly přitahovány prvky lehčí jako například kyslík a vodík, které nalezneme v atmosféře. Jsou složeny převážně z křemičitých hornin a kovů. Každá planeta má centrální jádro vytvořené převážně ze železa. Plášť je složen z křemičitých hornin. Na povrchu mají tyto planety hory, krátery, kaňony a sopky. Mars a Země mají polární ledovce. Mars je nejdále z těchto planet od Slunce, Merkur naopak nejbližší. [4]

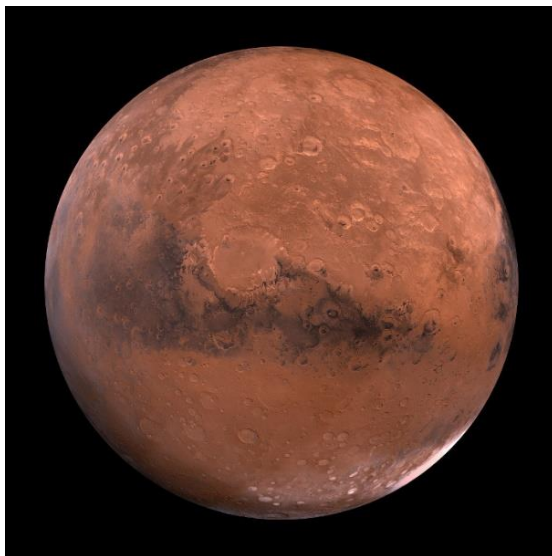
#### 2.1.1 Mars

Z důvodu značné podobnosti se Zemí se začal zkoumat Mars (Obrázek 1) podrobněji s cílem dokázat na Marsu existenci života. Planeta Mars je čtvrtá planeta od Slunce, druhá nejmenší planeta ve sluneční soustavě a přibližně o polovinu menší než Země.

Planeta Mars je známá také jako tzv. „Rudá planeta“ díky prachovým částicím oxidů železa, které nalezneme na povrchu planety. Mars je pojmenovaný po římském bohu války Martovi. Tato pozemská krvavá planeta má řídkou atmosféru, ovšem složením se velmi podobá složením ovzduší na Zemi. Mars je ve srovnání se Zemí planeta velmi suchá. Pevniny tvoří asi čtvrtinu povrchu Marsu. Pevniny na Marsu jsou pravděpodobně vysušenými písčnými pouštěmi. Na povrchu můžeme vidět sopky shodné s pozemskými, písčné přesypy jako na našich pouštích, i koryta tvarem shodná s údolími pozemských řek. Atmosféra Marsu je příliš tenká, aby na povrchu existovala voda v tekuté podobě. Voda přechází z tuhého skupenství sublimací přímo do plynného, a naopak přímo z vodní páry kondenzuje přímo v drobné ledové krystalky, které se usazují na povrchu planety. Na jižním a severním pólu můžeme najít tzv. polární čepičky, což jsou nápadné bělavé skvrny na Marsu. Je zřejmé, že se jedná o zmrzlou vodu.

Atmosféra Marsu je tvořena převážně z oxidu uhličitého (95,32 %), dále dusíku (2,7 %), argonu (1,6 %), kyslíku (0,13 %), oxidu uhelnatého (0,07 %) a vodní páry. Teplota na Marsu se značně mění. Pro Mars jsou charakteristické velké rozdíly teploty mezi dnem a nocí. Průměrná teplota u povrchu planety je okolo  $-56^{\circ}\text{C}$ . Jako na Zemi, tak i na Marsu se střídají den a noc, také se střídají roční období. Během dne je obloha růžovo-červená, při západu Slunce je obloha modrá. Na Marsu se nachází největší sopka ve sluneční soustavě, Olympus Mons. V roce 1877 byly objeveny dva měsíce Marsu, které jsou nejmenšími tělesy sluneční soustavy.

Prvním měsícem je Phobos, neboli Strach, který je jasně bílý. Phobos je nejbližší Marsu, a proto oběhne planetu za jeden den asi třikrát, dochází často k úplňkům, zatměním a dalším fázím měsíce. Druhý měsíc je Deimos (Hrůza) namodralé barvy a jsou zde také častá zatmění. [5–8]



**Obrázek 1** Rudá planeta Mars [8]

### 2.1.2 Venuše

Planeta Venuše je pojmenovaná podle římské bohyně lásky a krásy Venuše. Tato planeta se někdy označuje jako „sesterská planeta Země“ díky podobné velikosti a hmotnosti. Venuše je druhá planeta od Slunce. Průměrná teplota na povrchu Venuše je okolo 462 °C. Díky husté atmosféře oxidu uhličitýho (96,5 %), která zachycuje teplo, dochází ke skleníkovému efektu.

Venuše má hustou, toxickou atmosféru, která je zahalena hustými, nažloutlými mraky obsahující kyselinu sírovou. Je to nejžhavější planeta v naší sluneční soustavě. Na povrchu Venuše nalezneme vysoký tlak, asi 90krát větší než na Zemi. Venuše byla první planetou, která byla prozkoumána kosmickou lodí. Díky drsným podmínkám na této planetě kosmická loď nepřežila. Venuše nemá měsíce ani prstény. Povrch na této planetě je pevný, složený z vysokých sopečných hor. Z důvodu extrémních teplot a přítomnosti kyselých mraků je život na této planetě nepravděpodobný. Venuše patří mezi planety, které se otáčí od východu na západ, má tedy obrácenou rotaci. [9, 10]

### 2.1.3 Země

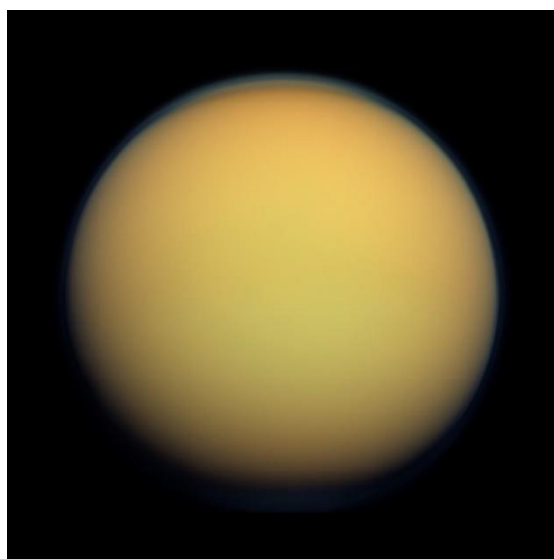
Planeta Země je jediná obydlená planeta nacházející se ve sluneční soustavě. Země je třetí planeta od Slunce a pátá největší planeta ve sluneční soustavě. Je to jediná planeta, kde se nachází kapalná voda na povrchu. Jako jediná planeta není pojmenovaná po řeckých a římských bozích. Název Země je germánské slovo, které znamená „země“.

Atmosféra Země je převážně složená z dusíku (78 %), dále z kyslíku (21 %) a dalších složek jako je argon, oxid uhličitý a neon (1 %). Země je skalnatá planeta s pevným povrchem, pokryta z větší části vodou. Atmosféra na této planetě ovlivňuje klima Země a chrání ji před škodlivým zářením a také před meteoroidy. Jako jediná planeta má jediný měsíc pojmenovaný jako Měsíc, nejjasnější a nejznámější objekt na noční obloze. Planeta Země má ideální teplotu, díky které voda existuje v tekutém skupenství po delší dobu. [11, 12]

#### 2.1.4 Titan

Titan (Obrázek 2) se neřadí mezi pozemské planety, ale díky podobné atmosféře jako na Zemi je zkoumán řadu let. Jedná se o největší měsíc planety Saturnu a zároveň druhý největší měsíc sluneční soustavy. Byl objeven v roce 1655 holandským astronomem Christiaanem Huygensem. Tento měsíc je pojmenovaný po mytologických Titánech, bratrech a sestřích řeckého boha Cronuse. Díky látkám zastoupených v atmosféře můžeme pozorovat barvu měsíce Titanu jako oranžovou. Atmosféra Titanu je velmi hustá, svým složením se podobá atmosféře na Zemi. Je tvořena převážně z dusíku (94 %), metanu (5,5 %), argonu (0,3 %) a vodíku (0,2 %). V atmosféře jsou také obsaženy i organické látky od jednoduchých uhlovodíků, přes cyklické a dusíkaté sloučeniny. Stejně jako na Zemi zde existuje voda v kapalném stavu. Na jeho povrchu jsou kapalná uhlovodíková jezera a řeky, nad ním se pak objevují mraky a deště. Titan je ledový měsíc s povrchem pokrytým tvrdým ledem, ale pravděpodobně má Titan také oceán s tekutou vodou pod svým povrchem. Teplota na povrchu Titanu je okolo  $-179\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Atmosférický tlak na povrchu Titanu je asi o 60 procent větší než na Zemi. Jako jediný má podobný cyklus kapaliny, se kterým se můžeme setkat na Zemi. Kapalina složená z uhlovodíků prší z mraků, teče po povrchu, plní jezera a moře a odpařuje se zpět do nebe. Některé sloučeniny, které se nachází v atmosféře, vytváří tzv. smog, což je hustý, oranžový opar. Některé těžké sloučeniny bohaté na uhlík se usazují na povrchu. Tyto sloučeniny vytváří písek v dunových polích Titanu. Lehký metan se naopak kondenzuje do mraků a při bouřích zaplavuje povrch měsíce. Je záhadou, odkud metan v atmosféře pochází a jak se tvoří, jelikož se štěpí pomocí slunečního světla. Vědci se domnívají, že metan vzniká pravděpodobně kryovulkanismem, kdy sopky uvolňují chlazenou vodu místo roztavené lávy.

Díky získaným informacím z vesmírných sond se začaly provádět experimenty v laboratořích nasimulováním atmosféry Titanu a procesů v ní probíhajících. K navození podobných podmínek jako na Titanu se využívají elektrické výboje, které simulují blesky objevující se v nižších vrstvách jeho atmosféry. Ve výbojích mohou probíhat podobné chemické reakce, jako jsou pozorovány u blesku. [13–15]



**Obrázek 2** Měsíc Titan [16]

## **2.2 Mise planety Mars**

Planeta Mars je zkoumána řadu let díky podobnosti s planetou Země. Vědci se domnívají, že na této planetě v minulosti existoval život. V současné době se vědci snaží v laboratoři nasimulovat atmosféru a podmínky na Marsu s cílem určit, zda by mohl v současné době existovat na Marsu život. [17]

### **2.2.1 Mise Mars Pathfinder**

Mise Mars Pathfinder byla první dokončenou misí NASA. Loď byla vypuštěna v prosinci 1996 a po sedmi měsících cesty úspěšně přistála 4. července 1997 na Rudou planetu. Cílem mise bylo přinést informace o technologii použitelné v budoucích misích roverů a poskytnout vědecké informace. 4. července 1997 byla také přijata Zemí první zpráva, v níž byly zachyceny první informace o atmosféře a teplotě na Marsu. Poté rover prozkoumal mart'anskou půdu, když dosáhl první skály. Během mise rover prozkoumal dalších čtrnáct hornin a provedl chemické experimenty a mnoho mechanických experimentů.

Mise Pathfinder byla oficiálně ukončena v březnu 1998 z důvodu ztracení kontaktu. Příčinou mohlo být vyčerpání baterie, která byla navržena pouze pro měsíční misi. Daným výzkumem bylo zjištěno, že na Marsu tekla voda a vytvářela stabilní vodní systém podobný na Zemi. Výzkum také ukázal, že katastrofická povodeň v minulosti uložila na povrch Marsu různé horniny. Mise pomohla odhalit složení prachu, který byl magnetický díky minerálnímu maghemitu, což je magnetická forma oxidu železitého. Tento výzkum pomohl definovat jádro Marsu, které je kovové a má poloměr mezi 1 300 km a 2 000 km. [17]

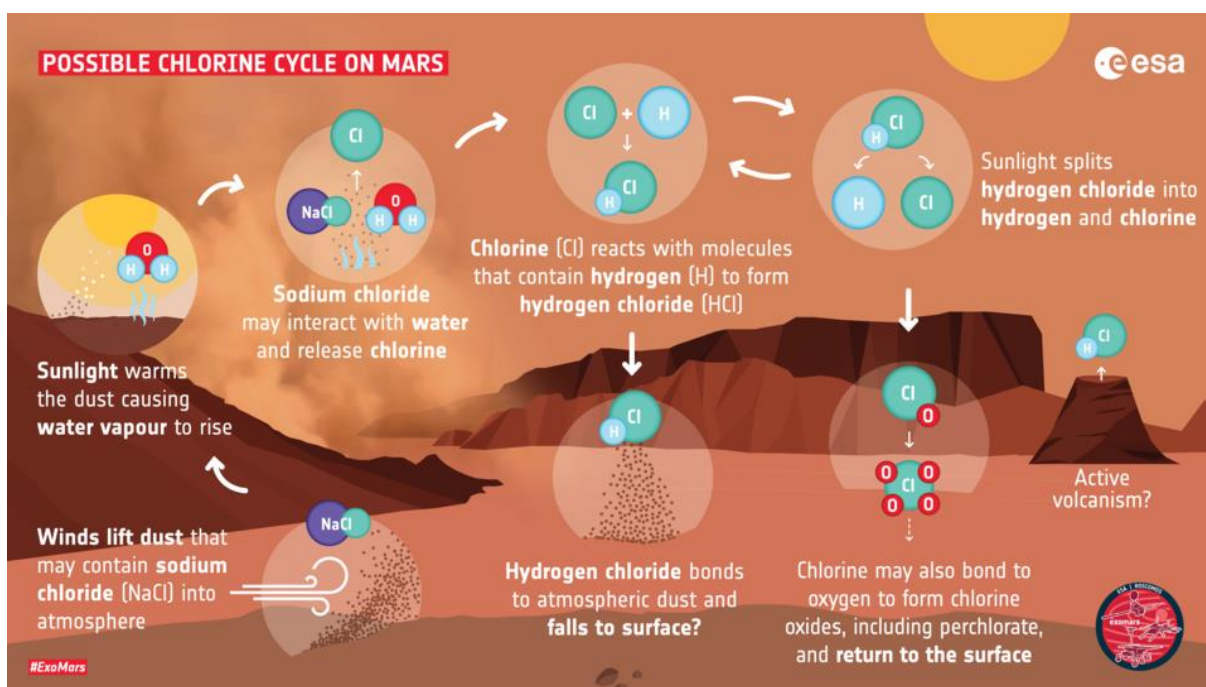
### **2.2.2 Vyhledávací rover Mars (MER)**

Vyhledávací rover Mars (MER) byla mise dvou roverů, která byla zahájena v létě 2003, přičemž rovery přistály na Marsu v lednu 2004. Roversy na Marsu zkoumaly rozmanitost hornin na povrchu s cílem najít odpovědi o historii vody na planetě. Pro přistání na Marsu byl vybrán kráter Gusev, možné jezero v minulosti, kde minerální složka (hematit) naznačuje, že Mars měl mokrou minulost. Tyto rovery byly vybaveny vědeckými nástroji jako miniaturní teplotní emisní spektrometr, Moessbauerův spektrometr, Rock Abrasion Tool a další.

Miniaturní teplotní emisní spektrometr se používá pro infračervenou skenovací spektrometrii atmosféry a povrchu Marsu, která detekuje mnoho různých minerálů vyskytujících se v prostředí. Hlavním cílem tohoto zařízení bylo hledat výrazné minerály, které jsou vytvářeny působením vody. Moessbauerův spektrometr je spektrometr používaný a navržený pro identifikaci minerálů obsahující železo. Železo jako součást minerálního složení horniny může hodně říci o úloze vody v minulosti. Rock Abrasion Tool (RAT) je nástroj, který je schopen očistit plochy, protože díky počasí na Marsu není povrch hornin čistý. Jeden z roverů přistál na kráteru Gusev, protože podle NASA na tomto místě se zde kdysi drželo jezero. Rover zažil mart'anské zimy a prachové bouře. Během mart'anské zimy klesla energie pod minimum, proto nemohl rover pracovat. Pokusy o opětovné připojení byly zastaveny 25. května 2011. Tato mise měla čtyři hlavní vědecké cíle: zjistit, zda na Marsu někdy vznikl život, charakterizovat klima Marsu, charakterizovat geologii Marsu a připravit se na průzkum člověkem. [17]

### 2.2.3 Program ExoMars Trace Gas Orbiter (TGO)

V roce 2004 byl objeven metan jako stopový prvek v atmosféře na Marsu. Při této misi byl také nově objeven plynný chlorovodík HCl, který se skládá z vodíku a chloru. Chlor můžeme nalézt při vulkanické aktivitě. Sluneční světlo ohřívá atmosféru a způsobuje, že prach pravděpodobně obsahující sůl NaCl stoupá spolu s vodní párou uvolněnou z ledovců. Slaný prach reaguje s atmosférickou vodou ve formě vodní páry, aby uvolnil chlor, který sám pak reaguje s molekulami obsahujícími vodík a vytváří chlorovodík (Obrázek 3). Přítomnost vody je proto velmi důležitá kvůli poskytování vodíku pro reakci s chlorem. Chlorovodík byl zaznamenán poprvé v roce 2018 při prachové bouři v atmosféře Marsu. Je pravděpodobné, že kdysi tekla přes povrch Marsu kapalná voda. Tento poznatek značí vyschlá údolí a říční kanály, které byly nalezeny na povrchu Marsu. Dnes je možná voda na této planetě pravděpodobně pouze ve formě ledovců nebo jako vodní pára obsažená v atmosféře. Projekt Orbiter mapuje povrch planety a zkoumá atmosféru, strukturu a geologii Marsu. Cílem dalších misí bylo hledání a detekce dalších organických molekul a nových plynů. [18]



Obrázek 3 Tvorba chlorovodíku na Marsu [18]

### 2.2.4 Laboratoř Mars Science (MSL)

MSL je mise, která byla poslána na povrch Marsu 26. listopadu 2011 a úspěšně přistála 5. srpna 2012. Úkolem dané mise bylo hledat minulá místa na Marsu, která by mohla udržet život. Cílem bylo zjistit, zda by na Marsu mohl být život.

Rover se skládal z nástrojů jako je spektrometr ChemCam, který se skládá ze čtyř složek: dalekohled, vzdálený mikrosnímač, laser a spektrometr. CheMin je další nástroj používaný ke studiu mineralogie a chemického složení hornin a půdy. Hlavním úkolem spektrometrů bylo identifikovat širokou škálu organických sloučenin (obsahujících uhlík). Rover také obsahoval radiační detektor záření RAD a DAN. Radiation Assessment Detector (RAD) je detektor, jehož hlavním cílem je shromažďovat údaje o radiaci během cesty i během operací

na povrchu. Tyto informace by měly pomoci navrhnout budoucí mise zahrnující člověka. Hlavním úkolem druhého detektoru Dynamic Albedo of Neutrons (DAN) bylo hledat příznaky vody měřením vodíku v zemi. DAN měl zjistit, zda je voda vázána v minerálech ve zkoumané oblasti nebo ne.

Poslední skupinou nástrojů jsou senzory, které měří hlavní vlastnosti počasí, jako je teplota, atmosférický tlak, vítr, vlhkost a úroveň ultrafialového záření. Našly se prvky jako kyslík, fosfor, síra a uhlík. Tyto prvky jsou klíčové a nezbytné pro život. Nástroje roveru také umožňují zkoumat horniny zevnitř. Vzorky odhalily jílové minerály a příliš mnoho soli, což naznačuje, že se zde mohla vyskytovat čerstvá, případně pitná voda. Dalším zjištěním je to, že v atmosféře na Marsu je metan. Metan může být produktem reakce vody s horninami nebo může být produkován živými organismy. Jaký je přesný zdroj metanu v martěanské atmosféře, je stále otázkou diskuse. Další měření provedené na povrchu Marsu ukázalo, že Mars ztratil velkou část své původní atmosféry a zásoby vody. Pořízené fotografie ukázaly skály formované do tvaru, které významně připomínají koryto řeky na Zemi. [17]

### **2.2.5 Současné mise na Mars**

V současné době jsou na Marsu dvě robotická zařízení NASA – vozítko Curiosity (od roku 2012) a stacionární sonda InSight (od roku 2018). Na průzkumu Marsu se účastní celkem šest sond, tři vyslala NASA, dvě Evropská kosmická agentura (ESA) a jednu vyslala Indie. V červenci 2020 byly vyslány na Mars celkem tři sondy, které přistály 9. února (Amal), 10. února (Tchien-wen, CNSA) a 18. února 2021 (Perseverance, NASA).

#### ***Sonda Amal***

První sondou je sonda Amal, tzv. Naděje, která byla vypuštěna na Mars 20. července z japonského vesmírného střediska, která byla připravená Spojenými arabskými emiráty. Úkolem sondy je zkoumat klimatické změny na Marsu, především prozkoumat její atmosféru.

#### ***Sonda Tchien-wen***

Další misí je mise Číny Tchien-wen, což v překladu znamená „Otázky k nebesům“. Tato loď se na Mars vypravila 23. července a dorazila na Mars jako druhá. Kroužila několik týdnů, než přistála na severní polokouli Marsu. Na tomto místě by se mohla nacházet pod povrchem voda ve formě ledu. Hlavním úkolem je zkoumání a detekce atmosféry a ionosféry.

#### ***Sonda Perseverance***

Poslední misí je mise společnosti NASA, která vypustila 30. července vozítko Perseverance neboli Vytrvalost, i s helikopterou. Dané vozítko přistálo na planetě Mars jako poslední. Přistálo na marsovský kráter Jezero, kde hlavním cílem bude zjišťovat údaje o klimatu a geologii, sbírat vzorky hornin a prachu. Perseverance má za úkol si vyzkoušet i výrobu kyslíku z martěanského oxidu uhličitého, který tvoří převážnou část atmosféry Marsu. Nově dorazila i helikoptéra, malý dron pojmenovaný jako Ingenuity (Důvtip). Tento dron zkoumá okolí na této planetě.

### **2.2.6 Budoucí mise na Mars**

Program ExoMars naplánoval na rok 2022 další misi na Mars. Přistání dané sondy má proběhnout 10. června 2023. Tento program ExoMars již zahájil misi v roce 2016. [19–21]

## 2.3 Plazma generované elektrickým výbojem

Plazma, též označované jako čtvrté skupenství hmoty, je podle definice kvazineutrální ionizovaný plyn vykazující kolektivní chování. Ve vesmíru je téměř 99 % hmoty tvořeno plazmatem. Jde o hvězdy, plynné mlhoviny i mezihvězdný prostor. Na Zemi například denní světlo pochází od Slunce, které je tvořeno plazmatem, stejně jako zářící hvězdy na noční obloze. Plazma je také blesk, ionizovaný plyn v zářivkách, jemný svit polární záře, ionizovaný plyn proudící z raket apod. Plazma je ve skutečnosti vynikajícím prostředkem pro úpravu povrchu materiálů. Plazmové technologie se využívají v automobilovém průmyslu, kde snižují spotřebu paliva, nebo v textilním průmyslu, kde se pomocí plazmatu zvyšuje odolnost proti vodě, olejům apod. Dále se plazma může využít i v medicíně pro sterilizační účely. Plazma lze využít i k řezání, sváření a tavení kovového šrotu a slitin. [22–31]

K vytvoření a udržení plazmatu je potřeba zahřát látku na vysokou teplotu nebo vytvořit elektrický výboj tak, aby došlo k ionizaci původně neutrálních částic plynu odtržením jednoho nebo více elektronů. V reaktoru dochází k ionizaci částic, kdy se tvoří záporné elektrony a kladné ionty. Tyto částice mohou vést elektrický proud, kdy plynné skupenství přechází do skupenství plazmatického. O plazmatu tedy můžeme mluvit jako o směsi elektricky nabitých a neutrálních částic, které mezi sebou navzájem působí.

Plyn je složen z volně pohyblivých neutrálních molekul, které nevedou elektrický proud. Aby plyn vedl elektrický proud, je nutné rozštěpit neutrální molekuly na kladné a záporné ionty. K rozštěpení neutrálních molekul je nutné dodat plynu tzv. ionizační energii. Tento děj se nazývá ionizace. Elektrický výboj je jev vznikající při průchodu elektrického proudu plynem. Podmínkou vzniku výboje je existence volných nosičů náboje (elektronů a iontů) a elektrická energie dodávaná do plynu. Výboje dělíme na základě různých kritérií: délky jeho trvání, tlaku, typu buzení, přítomnosti ionizačního činidla.

Elektrický výboj generuje plazma. Podle stupně ionizace a teploty částic rozlišujeme vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma. Z praktického hlediska se plazma považuje za vysokoteplotní, když je střední energie nabitých částic větší než 100 eV a stupeň ionizace dosahuje až 100 %. Plazma ve výbojích a plazma využívané v plazmových technologiích se považuje za nízkoteplotní. Důvodem je to, že těžké částice (neutrální částice a ionty) v plazmatu mají výrazně nižší teplotu, než je teplota elektronů. Nízkoteplotní plazma má podíl ionizovaných částic malý (1–10 %). Plazma obsahuje volné elektrické náboje, a proto je elektricky vodivé. Elektrická vodivost plazmatu narůstá s koncentrací nabitých částic. Díky elektrické vodivosti působí na plazma i silné magnetické pole. Účinky magnetických polí hrají významnou roli i ve vesmírném plazmatu, např. v meziplanetárním a mezihvězdném plazmatu.

I za běžných laboratorních teplot lze tedy vytvořit plazma složené z rychle se pohybujících elektronů, relativně nehybných iontů a neutrálních částic. V tomto případě hovoříme o nerovnovážném plazmatu, v našem případě nízkoteplotním. [32]



### 2.3.1 Definice ideálního plazmatu

Základními vlastnostmi plazmatu je kvazineutralita a kolektivní chování. Kvazineutralita je stav, kdy se plazma chová navenek elektricky neutrálně, přestože obsahuje elektricky nabitě částice. V kvazineutrálním plynu je stejný počet záporného náboje jako počet kladného náboje, tedy součet veškerého náboje je nulový. Kolektivní chování znamená, že nabitě částice ovlivňují pohyb dalších nabitých částic na poměrně velkou vzdálenost. [22]

Pro udržení ideálního plazmatu musíme splnit několik podmínek. Kvazineutralita je stav, kdy se koncentrace kladně nabitých iontů a záporně nabitých elektronů přibližně rovnají. Neutralita je narušena jednak v oblasti vymezené Debyeovou délkou, kde je počet nábojů nevyrovnaný díky rychlejšímu pohybu elektronů, a pak v blízkosti elektrod, stěn reaktoru či předmětů vložených do plazmatu, neboť na těchto površích dochází k částečné rekombinaci nabitých částic, čímž se jejich počet mění. V celkovém součtu je ale náboj nulový. Proto tedy kvazineutralita. Lineární rozměry plazmatu  $l$  musí být mnohem větší než charakteristická délka elektrostatického odstínění  $h_D$ , tzv. Debyova délka ( $l \gg h_D$ ) (1).

$$h_D = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e}} \quad (1)$$

kde  $T_e$  je teplota elektronů,  $n_e$  je koncentrace elektronů,  $k_B$  je Boltzmanova konstanta,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua a  $e$  je náboj elektronu. Celkový počet nabitých částic v Debyově kouli (tzv. plazmatický parametr)  $N_D$  musí splňovat podmínku  $N_D \gg 1$ , neboť mechanismus Debyova stínění platí jen tehdy, je-li v Debyově sféře (koule o poloměru  $h_D$ ) dostatek částic. [33]

### 2.3.2 Elektrický výboj

Elektrické výboje v plynech byly v historii experimentálně pozorovány jako jedny z prvních elektrických úkazů. V roce 1923 byl zaveden pojem výbojové plazma. Tento pojem zavedl významný chemik a fyzik Irving Langmuir, který svými pracemi přispěl k teorii a poznání elektrických výbojů. [34]

Nachází-li se ionizovaný plyn v elektrickém poli mezi dvěma elektrodami, vzniká elektrický proud jako uspořádaný pohyb kladných iontů k záporně nabitě katodě a záporných iontů (elektronů) ke kladně nabitě anodě. Elektrický proud v plynu, který se udržuje jen po dobu působení ionizátoru, se nazývá nesamostatný výboj. Pokud přestane ionizátor působit, převládne rekombinace nad ionizací a elektrický proud zaniká. Ionizací nárazem, kdy elektrony a ionty vzniklé ionizací narážejí při svém pohybu na neutrální molekuly, kterým předávají kinetickou energii získanou urychlením elektrickým polem, dojde ke zvýšení proudu po překročení zápalného napětí  $U_z$ . Pokud po překročení zápalného napětí  $U_z$  zvýšíme proud, počet iontů lavinovitě narůstá a vzniká samostatný výboj. Vysoce ionizovaný plyn v samostatném výboji se nazývá plazma. [33]

#### **Rozdělení výbojů**

Při samostatném výboji za atmosférického tlaku rozlišujeme podle charakteru výboj obloukový, jiskrový či korónu. Obloukový výboj je charakterizován vysokou hodnotou protékajícího proudu, který způsobuje relativně vysokou teplotu jak elektronů, tak těžkých částic,



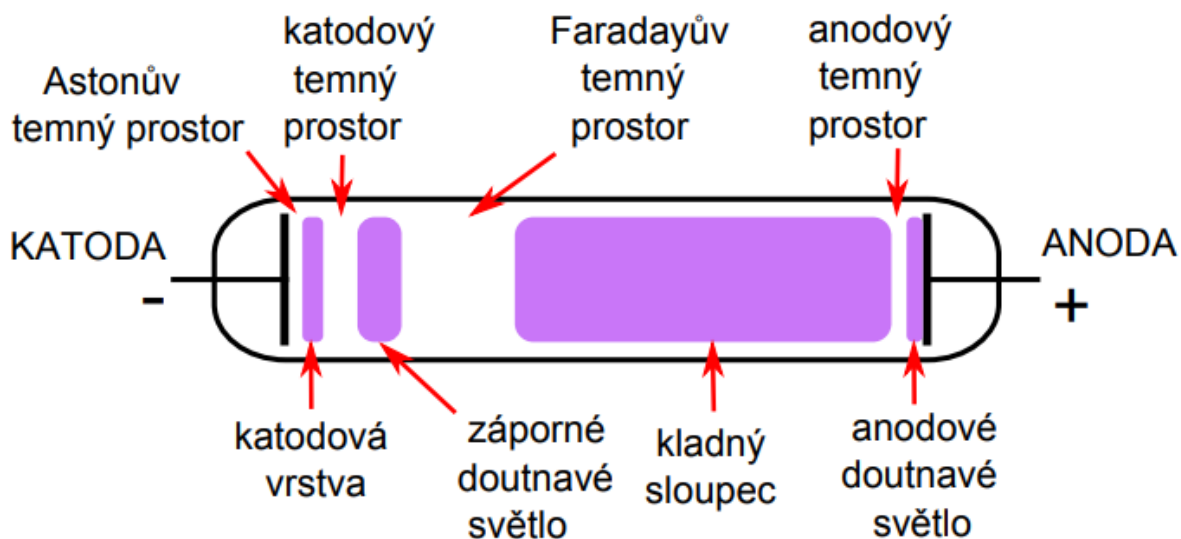
a generované plazma tak považujeme za izotermické. Jiskrový výboj se vyznačuje krátkodobými vysokonapětovými pulsy, nejčastěji z hrotové elektrody. Podobný charakter má i korónový výboj, ale jeho trvání je delší. Energie elektronů převyšuje energii těžkých částic, takže takto generované plazma považujeme za neizotermické. Speciálními typy výbojů generovaných za atmosférického tlaku mohou být i konfigurace bariérové či šterbinové. Při samostatném výboji v plynu za sníženého tlaku můžeme pozorovat doutnavý výboj, který se vyznačuje relativně dobrou homogenitou plazmatu v celém reaktoru. [33]

Podle doby trvání rozdělujeme výboje na přechodné a ustálené. Ustálené výboje dělíme na výboje samostatné a nesamostatné. Samostatné výboje nepotřebují zdroj nosičů náboje, jsou tedy schopny samostatně existovat. Do této skupiny patří: temný výboj, korónový výboj, doutnavý a obloukový výboj a jiskrový výboj. Nesamostatné výboje potřebují buď zdroj nosičů elektriny, nebo zdroj energie schopný ionizovat atomy, popř. molekuly ve výbojové dráze. [34]

### ***Doutnavý výboj***

Doutnavý výboj je takový plazmový výboj, který je tvořen mezi dvěma elektrodami napájenými zpravidla stejnosměrným napětím. Při zvyšování napětí dojde k prudkému nárůstu proudu, elektrickému průrazu vedoucímu k ionizaci atomů či molekul plynu a vzniká plazma. Aby byl doutnavý výboj homogenní, je ho třeba generovat za sníženého tlaku. Avšak při nastavení optimálních podmínek lze tento typ výboje generovat i za tlaku vyššího. Takovýto výboj byl použit i v této práci pro simulaci atmosférických procesů v atmosféře Marsu. Doutnavý výboj se nejčastěji využívá například v osvětlovací technice či pro naprašování funkčních vrstev. [35]

V doutnavém výboji můžeme pozorovat střídající se temné a svítící oblasti (Obrázek 4).



**Obrázek 4** *Struktura doutnavého výboje [36]*

Zpočátku se elektron pohybuje od katody s malou energií, která je zvyšována napětím na elektrodách, takže v katodové vrstvě již elektrony mají energii odpovídající excitaci molekul. V katodovém temném prostoru mají elektrony vyšší energii, intenzita záření je ale velmi malá a převážně mimo oblast viditelného záření. Energie elektronů na konci tohoto prostoru opět vzrůstá tak, že může docházet k ionizaci plynu. Vzniká zde velký počet kladných iontů i nových elektronů s malou energií. Pomalé elektrony postupují dále k anodě a způsobují

excitaci molekul v oblasti záporného světla. Energie elektronů při srážkách klesá až pod nejnižší excitační energii, a objevuje se tak Faradayův temný prostor s minimální radiací ve viditelné oblasti. Ke konci tohoto prostoru vzrůstá intenzita elektrického pole. V tomto poli elektrony získávají postupně energii, rekombinace s ionty klesá a poté jejich energie vzroste tak, že jsou schopny excitovat molekuly plynu. Objevuje se svítící kladný sloupec, který zpravidla zaplňuje většinu mezielektrodového prostoru. Elektrické pole v kladném sloupci je o několik řádů menší než v katodové oblasti. Ionizace a excitace zde nastává v důsledku chaotického pohybu elektronů. U anodového konce kladného sloupce vzniká anodový spád potenciálu v důsledku prostorového náboje vzniklého rekombinací elektronů na anodě. Elektron vystupuje z kladného sloupce malou rychlostí. Po průchodu anodovým temným prostorem opět získává energii potřebnou k excitaci a ionizaci plynu. Proto lze u povrchu anody pozorovat viditelné záření, tzv. anodové světlo. [36]

Funkcí elektrod je zprostředkovat elektricky vodivé spojení plazmatu s vnějším okruhem a přechod mezi tuhým a plazmatickým skupenstvím, který je ve většině případů provázen velkým rozdílem teplot. Z vnějšího okruhu přichází do elektrody elektronový proud. Proud elektronů je na katodě výboje spotřebován na neutralizaci kladných iontů přicházejících z plazmatu a částečně přechází do plazmatu a přes anodu je odváděn do vnějšího okruhu. U samostatných výbojů vzniknou v okolí elektrod pásma se silně klesající teplotou plazmatu, a tím i silně klesající elektrickou vodivostí. V doutnavém výboji je proto plazma neizotermické a elektrická vodivost je způsobena vysokou teplotou elektronů. Přechod z elektronového vedení elektriny ve vnějším okruhu na elektronové a iontové vedení v plazmatu je u anody mnohem více patrný než u katody. Následkem putování iontů ke katodě je prostor u anody o ně ochuzen a vznikne anodový spád tvořící přechod z plazmatu na anodu. Poněvadž anoda neemituje žádné ionty, je hlavním úkolem anodového spádu vytvářet z neutrálních částic ionty, které pak putují plazmatem ke katodě. [34]

### 2.3.3 Reakce probíhající ve výboji

Plyn může být ionizován několika způsoby, přičemž procesy vedoucí k ionizaci zařazujeme mezi elementární. Jsou to procesy probíhající ve výbojové dráze mezi neutrálními částicemi a nosiči elektrického náboje. Nejčastěji dochází k elementárním procesům při vzájemných srážkách částic, ze kterých je výbojový plyn složen. Jednotlivé částice na sebe narážejí rychlostmi, které závisí na teplotě plynu. Rychlosti všech částic nejsou stejné, při vzájemných srážkách se mění jejich velikosti i směry. Pokud jsou srážky částic pružné (elastické), zůstává celková kinetická energie částic plynu uzavřeného v určitém objemu konstantní. Přesné stanovení rychlosti určité částice není možné, můžeme pouze stanovit statistické rozdělení rychlostí, jimiž se jednotlivé částice pohybují. Srážkové pochody nazýváme elementárními procesy. Nejjednodušším elementárním procesem je urychlování elektronů a iontů v elektrickém poli.

Částice plynu se nesrážejí pouze mezi sebou, ale narážejí i na stěny nádoby, ve které je plyn uzavřen. Dráhu, kterou částice vykoná mezi jednotlivými srážkami, nazýváme volnou dráhou. Jelikož jsou rychlosti částic různé díky jejich rozdílné hmotnosti, jsou i volné dráhy různé.

Při pružných srážkách se mění pouze kinetická energie částic a částice si zachovávají stejnou vnitřní strukturu před srážkou a po srážce, mění se tedy pouze směr a velikost rychlostí.

Elektron při srážce s jednotlivými atomy změni směr svého pohybu. Změnu velikosti rychlosti elektronu při srážce s atomem nemusíme uvažovat. Poněvadž elektron je mnohem lehčí než atom, je kinetická energie předaná elektronem při pružné srážce atomů velmi malá. Vlivem srážek s atomy vykonává elektron nepravidelnou dráhu. Při srážce s atomem se mění směr jeho rychlosti a mezi dvěma po sobě následujícími srážkami je elektron urychlován elektrickým polem směrem k anodě. Při přenesení elektronu od katody k anodě se vykoná práce:

$$A = e \cdot U \quad (2)$$

kde  $U$  je rozdíl potenciálu mezi anodou a katodou a  $e$  je náboj elektronu. Jelikož elektron při srážkách s atomy ztrácí nepatrnou část své kinetické energie, je tato práce stejná jako práce, kterou bychom museli vykonat při přenesení elektronu od katody k anodě ve vakuu.

U pružných srážek se mění pouze kinetická energie srážejících se částic. Zvětší-li se kinetická energie srážejících se částic nad určitou hodnotu, dochází při srážkách ke změně vnitřní struktury částic. Srážky tohoto druhu nazýváme nepružnými (neelastickými). Obecně se při nepružných srážkách mění kinetická energie srážejících se částic v energii jiného druhu, nejčastěji v potenciální energii vazebných elektronů atomového obalu. Změna potenciální energie těchto elektronů se projeví excitací nebo ionizací atomu. [34]

Srážku částic v plazmatu charakterizuje parametr nazývaný účinný průřez srážky  $\sigma$ . Pojem účinný průřez je definován jako pravděpodobnost, že srážka nastane. Rozlišujeme různé účinné průřezy podle typu srážky na pružné, excitační, ionizační, disociační, rekombinační a další. Celkový účinný průřez závisí na typu interagujících částic, na jejich vzájemné rychlosti, tedy energii, s jakou se částice pohybují, na poloměru částic a jejich hustotě. Účinný průřez je důležitý parametr srážkových procesů a následně vstupuje i do rychlostní konstanty reakcí v plazmatu. Rychlostní konstanta reakce v plazmatu  $k$  je definována jako:

$$k = \langle \sigma \cdot v \rangle = \int_0^{\infty} f(v_{\tau}) \sigma(v_{\tau}) v_{\tau} dv_{\tau} \quad (3)$$

kde  $\sigma$  je účinný průřez reakce,  $f$  je příslušná rozdělovací funkce rychlostí a  $v_{\tau}$  je relativní rychlost srážejících se částic.

V plazmatu probíhají obecné reakce jako jsou excitace, ionizace, disociace a jiné. Zde je uveden souhrn nejdůležitějších procesů, které mohou probíhat při neelastických srážkách v plazmatu:

- 1) ionizace (důležitá pro udržení výboje, opačný proces je rekombinace)



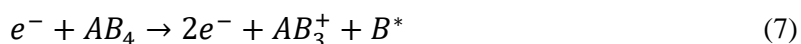
- 2) excitace (změna energie rotačních, vibračních a elektronových stavů molekul a u atomů pouze elektronových stavů)



- 3) disociace (rozložení molekul na atomy, atomy jsou velmi chemicky aktivní)



4) disociativní ionizace



5) zachycení elektronu (vznik záporného iontu)



6) disociativní zachycení elektronu



7) symetrický přenos náboje



8) asymetrický přenos náboje



9) srážka atomu v metastabilním stavu a neutrálu



10) ionizace při srážce dvou metastabilních částic

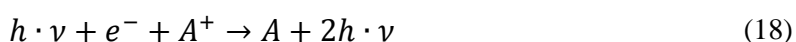
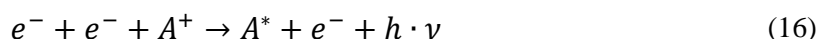


Existuje spousta dalších reakcí. Reakce jsou zkoumány a pozorovány pomocí hmotnostní spektrometrie a optické emisní spektrometrie. [37]

Dominantním procesem pro plazma je také rekombinace, kdy dochází k reakci opačně nabitých částic za vzniku neutrálních produktů. Obecně:



Příklady ion–elektronové rekombinace:



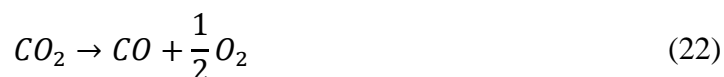
Příklady ion–iontové rekombinace:



kde M představuje nereagující částici. Ion–iontová rekombinace se v plazmatu projevuje jen v případě přítomnosti záporných iontů, například v plazmatu obsahujícím kyslík, vodík nebo dusík. Rekombinace je charakterizovaná účinným průřezem rekombinace, případně rychlostní konstantou rekombinace. [38, 39]

Ve speciálním plazmovém reaktoru využitém k experimentální části této práce probíhala řada reakcí, a to jak pouze s čistým oxidem uhličitým, tak různé reakce s přidávanými plyny. Při těchto reakcích se tvořila celá řada sloučenin, od jednoduchých po složité a méně pravděpodobné sloučeniny.

Hlavní reakcí v takovémto experimentálním reaktoru je reakce pouze čistého oxidu uhličitého. Hlavní proces rozkladu  $\text{CO}_2$  za zkoumaných podmínek je způsoben přímým dopadem elektronů (22):

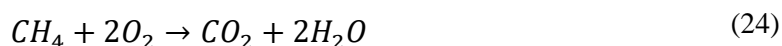


Přivedením plynu  $\text{CH}_4$  do čistého  $\text{CO}_2$ , může nastat reakce  $\text{CH}_4$  s atomárním kyslíkem O:

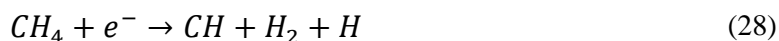


kde O atom je produkován disociací  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{CO}_2^+$  s následnou rekombinací s elektronem v reaktoru.

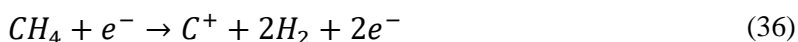
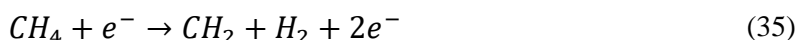
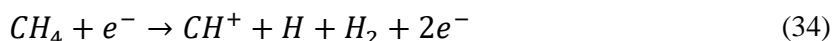
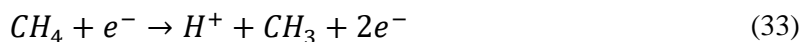
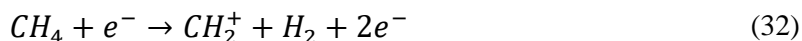
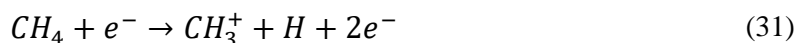
Pokud proběhne reakce metanu s molekulárním kyslíkem, je možná tvorba oxidu uhličitého a vodní páry:



Ve speciálním reaktoru může také probíhat kolize mezi plynem  $\text{CH}_4$  a elektrony, tedy disociace metanu, kdy mohou vznikat jednotlivé radikály odštěpením vodíkového radikálu či celé molekuly vodíku:



nebo také ionizace  $\text{CH}_4$ , kdy vznikají ionty:



Při těchto reakcích se generuje značné množství  $\text{H}_2$ . [40, 41]

S atomárním kyslíkem může také reagovat dusík, kdy může dojít ke vzniku oxidu dusnatého:



Dusík může reagovat i s molekulárním kyslíkem [42]:



Oxid uhličitý reaguje také s vodíkem za vzniku vodní páry a oxidu uhelnatého.



Oxid uhličitý může také reagovat s atomárním vodíkem za vzniku hydroxylové skupiny, která pak může reagovat s vodíkem za vzniku vody [43]:



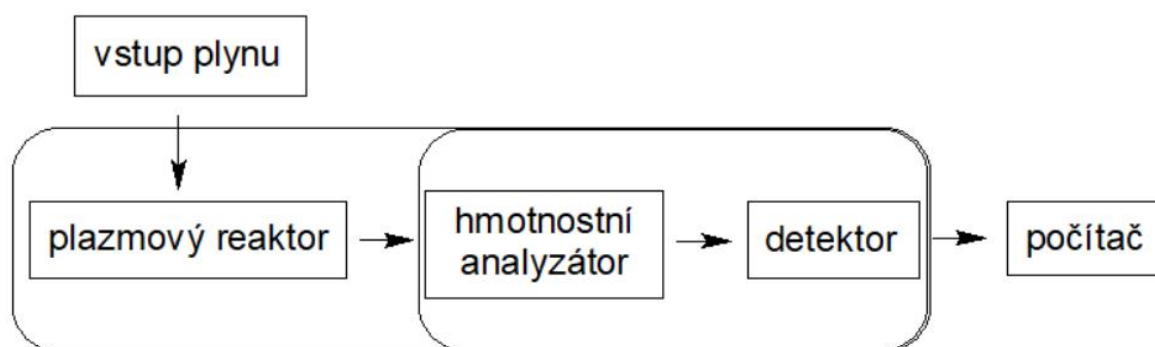
## 2.4 Diagnostické metody a jejich kombinace

Univerzální diagnostickou metodou využívanou pro charakterizaci plazmatu je optická emisní spektrometrie (OES), která byla využita i v této práci. Pro identifikaci plyných produktů v plazmatu jsou vhodné kombinace separačních metod (např. plynová chromatografie) s analytickými (např. hmotnostní spektrometrie). V této práci byla použita kombinace hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací a analyzátozem doby letu (PTR-TOF-MS).

### 2.4.1 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je separační metoda, kdy se převádí analyzovaný vzorek na plynnou fázi a vznikající ionty jsou separovány podle hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje  $m/z$ . Základním principem hmotnostní spektrometrie tedy je vytvořit ionty z anorganických nebo organických sloučenin vhodnými metodami, takto připravené ionty separovat na základě poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ ) a následně je kvalitativně i kvantitativně detekovat. V případě diagnostiky plazmatu jsou produkty výboje plynné a mohou být přivedeny rovnou do ionizátoru.

Hmotnostní spektrometr je složen ze základních částí, jako je vstup vzorku, iontový zdroj, hmotnostní analyzátor, detektor a vyhodnocovací zařízení (Obrázek 5). Vzorek je veden do ionizační komory, v níž jsou ionty generovány a urychlovány před vstupem do analyzátoru (např. průletový, TOF = time of flight), kde dochází k oddělení iontů podle jejich  $m/z$  a odkud ionty procházejí do detektoru, jehož signály zpracovává vyhodnocovací zařízení. Každý hmotnostní spektrometr má také vakuový systém, který udržuje v přístroji vysoké vakuum, které brání vzájemným kolizím částic v plynné fázi. Hmotnostní spektrometrie je rychlá a citlivá analytická metoda, která je využívána ke kvalitativní i kvantitativní analýze. Tato metoda pomáhá identifikovat složení organických látek a jejich fragmentů v plazmatu a určit jejich relativní molekulovou hmotnost. [44–47]



Obrázek 5 Schéma hmotnostního spektrometru

### PTR-TOF-MS

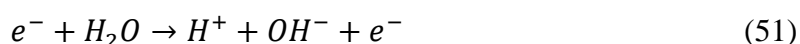
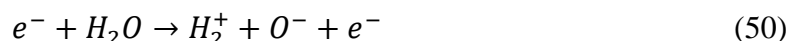
Metoda PTR (proton transfer reaction), tj. protonová ionizace s přenosem náboje, je založena na přenosu náboje z primárně ionizované molekuly vody ( $H_3O^+$ ) na stanovovanou látku a její následné detekci.

Při ionizaci molekuly vzorku/složky v plazmatu dochází převážně k reakcím, kdy probíhá ionizace molekuly a vznik molekulárního iontu o jednotkovém náboji (47) a rozpad molekulárního iontu na fragmentový ion a elektroneutrální částici (48).

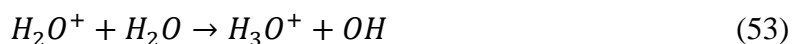


Díky vysokému vakuu v zařízení je zabráněno vzájemným kolizím částic v plynné fázi. [44]

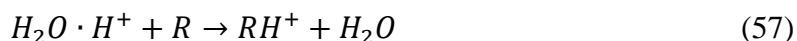
Při hmotnostní spektrometrii se jako reakční plyn nejčastěji využívají ionty  $H_3O^+$ , které se generují ionizací vodní páry ve výboji s dutou katodou. V iontovém zdroji tedy dochází k následujícím reakcím:



Poté se v krátké driftové trubici pomocí ion–molekulových reakcí vytvoří čistý ion  $H_3O^+$ .



V driftové trubici jsou analyzované látky urychlené od zdroje k analyzátoru a srážejí se s primárními ionty. Dochází k přenosu protonu ion–molekulovými reakcemi v důsledku vyšší protonové afinity analytu a separaci na základě iontové afinity.



Reakce musí být exotermická, aby došlo k protonaci molekuly analytu R protonovanou bází reakčního plynu  $H_3O^+$ . [45]

Nejjednodušším a nejrychlejším analyzátozem je TOF-MS, tedy analyzátor doby letu s detektorem hmotnostním spektrometrem, který byl použit pro identifikaci sloučenin v této práci. Všechny ionty jsou urychleny najednou a všem iontům je dodávána stejná energie. Principem daného hmotnostního analyzátoru je urychlení iontů o různém poměru  $m/z$  z iontového zdroje krátkým napěťovým pulzem na vstupu do analyzátorové trubice. Ionty jsou urychlovány elektrickým polem známé intenzity, což vede k tomu, že iont má stejnou kinetickou energii jako kterýkoliv jiný iont, který má stejný náboj. Měří se doba, za kterou ionty prolétnou trubicí na detektor. Na detektor dopadají postupně ionty od nejlehčích po nejtěžší. Dané zařízení má vysokou citlivost, je velmi rychlé, jednoduché, má relativně nízké detekční limity a velký rozsah měřených hmotností. [44–47]

### GC-MS

Často je také využíváno spojení hmotnostní spektrometrie s plynovou chromatografií, kdy je hmotnostní spektrometr využit jako detektor u plynové chromatografie. Plynovou chromatografií separujeme vzorek směsi organických látek nebo jejich fragmentů, separované složky jsou zbaveny nosného plynu a analyzovány hmotnostním spektrometrem. [44]



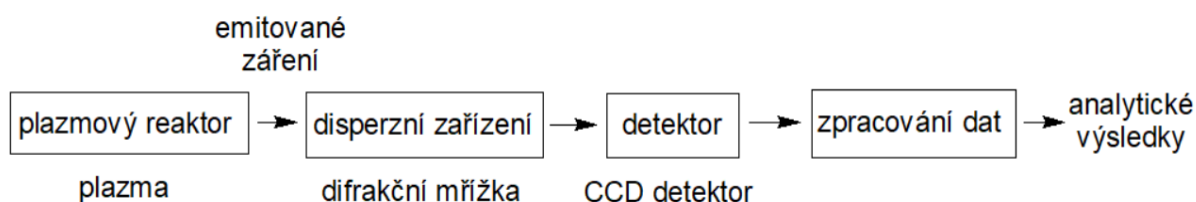
### 2.4.2 Optická emisní spektrometrie (OES)

Obecně jsou emisní metody založené na emisi záření, přičemž se sleduje záření vysílané atomy, ionty, popř. molekulami stanovené látky. Zdrojem záření je analyzovaná látka a k emisi elektromagnetického záření dochází, jestliže excitované částice přecházejí do nižšího energetického stavu a uvolňují nadbytek energie ve formě fotonů (58).



Excitace atomu nebo iontu je způsobena přechodem valenčních elektronů na vyšší energetickou hladinu. Před emisí se částice excitují pomocí srážkového mechanismu působením vysokých teplot, např. plazmatem či elektrickým obloukem, nebo bombardováním elektrony (vysokonapěťová jiskra, lampa), popř. absorpcí elektromagnetickým zářením. V této práci byla sledována přímá emise záření plazmatu generovaného elektrickým výbojem v reaktoru. [48]

Analýzátor optické emisní spektrometrie se skládá z optického spektrometru a počítačového systému. V plazmatu nastává mimo jiné atomizace látek a excitace elektronů do vyšších energetických stavů, z nichž následně elektrony padají na nižší energetické hladiny a současně emitují emisní čáry charakteristické pro prvek nebo fragment molekuly. Druhou částí je optický systém. Záření složené z více optických emisních čar přechází do spektrometru. Optický spektrometr rozkládá záření na jednotlivé spektrální čáry a měří jejich intenzitu. Nakonec počítačový systém získává naměřené intenzity a zpracovává tato data (Obrázek 6). [44–47]



**Obrázek 6** Schéma emisního spektrometru

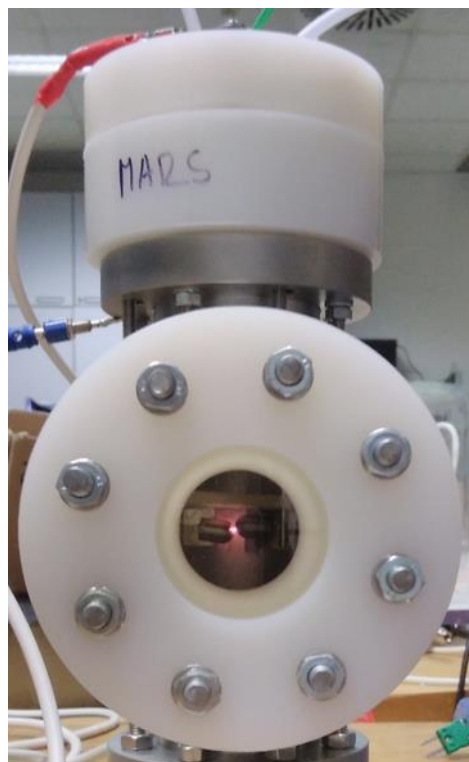
Pomocí optické emisní spektrometrie lze určit částečně složení plazmatu, lze také získat informace o jeho teplotě a rozdělení energií. Z polohy emisní čáry můžeme určit kvalitu, tedy o jaký fragment nebo prvek se jedná, podle databáze čar. Z intenzity emisní čáry lze stanovit koncentraci daného prvku nebo fragmentu. Ze spekter atomárních čar lze získat informaci o teplotě plazmatu z profilu jednotlivých spektrálních čar. Z vibračních čar lze stanovit vibrační teplotu plazmatu. Z rotačních čar zase rotační teplotu. Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly a je blízká reálné teplotě neutrálního plynu. Z elektronových přechodů (čar) lze určit teplotu excitační či elektronovou. Elektronová teplota odpovídá excitační energii. Vibrační teplota v neizotermickém plazmatu bývá vyšší než teplota rotační a nižší než teplota elektronová. V některých případech i vibrační teplota charakterizuje teplotu neutrálního plynu. Na hodnotu vibrační teploty má vliv stupeň ionizace plazmatu, teplota elektronů a teplota a tlak neutrálního plynu. [49]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pomocí dvou diagnostických metod byly zkoumány procesy, které se mohou odehrávat v atmosféře Marsu nasimulované ve speciálním reaktoru. Pro studium složení plazmatu byla použita optická emisní spektrometrie a pomocí hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací bylo identifikováno složení plyných látek vznikajících ve výboji. Všechna měření probíhala za laboratorní teploty.

#### 3.1 Schéma aparatury

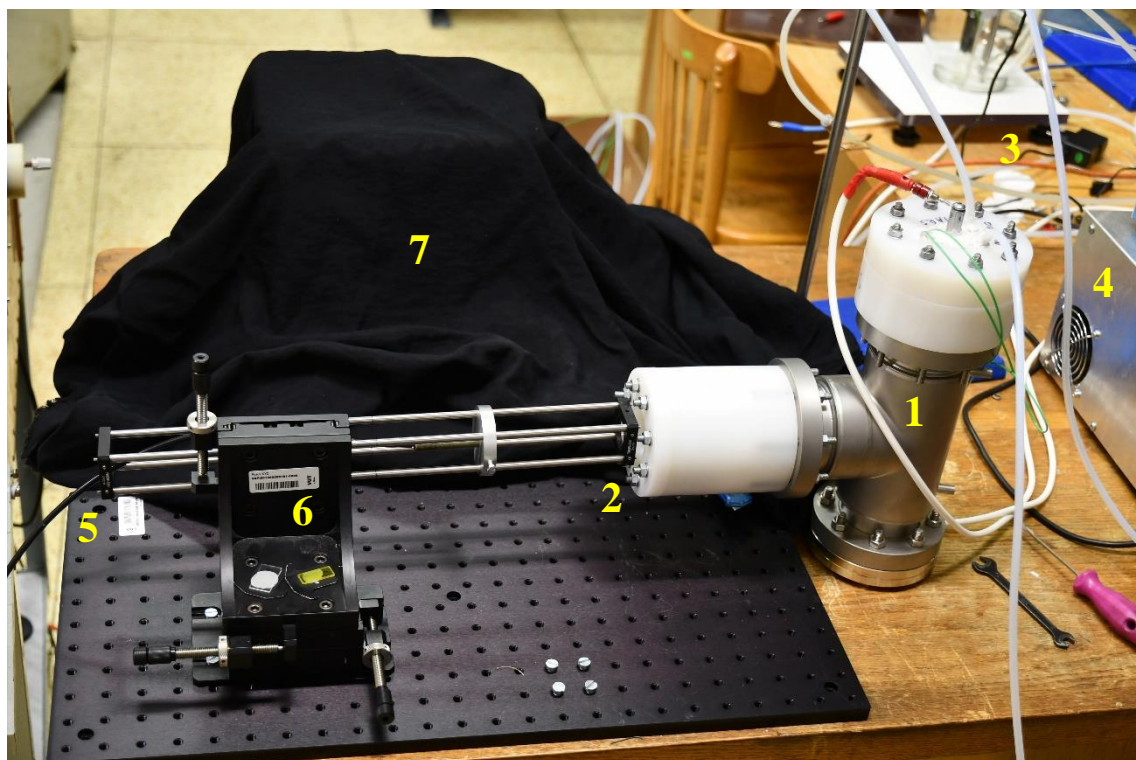
Pro experimentální měření byl použit speciální plazmový reaktor zkonstruovaný v laboratoři plazmových procesů FCH VUT v Brně (Obrázek 7). Použitý reaktor byl nerezový, vysoko vakuový reaktor, ve kterém se nacházely dvě elektrody z nerezové oceli ve tvaru půlměsíce ve vzdálenosti asi 1–2 mm, mezi kterými vznikl doutnavý výboj (Obrázek 8).



**Obrázek 7:** Reaktor pro simulaci atmosféry Marsu    **Obrázek 8:** Vytvořený doutnavý výboj v reaktoru

Pro zapálení výboje bylo potřeba vložit na elektrody dostatečně vysoké stejnosměrné napětí (5 000–5 500 V), které po zapálení výboje prudce kleslo (350–400 V), a nastavit průměrnou hodnotu proudu (20–40 mA). Reaktor také obsahoval okénko z KBr, pomocí kterého byl pozorován výboj v reaktoru, a bylo přes něj snímáno emitované světlo z plazmatu pomocí křemenného optického kabelu.

Reaktor byl přímo připojený na vstup do hmotnostního spektrometru. K manipulaci s průtoky plynů dodávaných do reaktoru byly použity regulátory hmotnostního průtoku Bronkhorst. Schéma základního uspořádání aparatury je možné vidět na obrázku 9.



**Obrázek 9** Aparatura pro studium simulace atmosféry Marsu – 1) speciální reaktor na simulaci atmosféry Marsu; 2) okénko reaktoru z KBr na pozorování výboje; 3) přívod/odvod plynů do PTR-TOF-MS; 4) stejnosměrný zdroj VN; 5) křemenné optické vlákno spektrometru pro OES; 6) držák optického vlákna a speciálních filtrů; 7) pomocná tmavá látka na zastínění aparatury

Pro zpracování emisního záření plazmatu byl použit optický emisní spektrometr Jobin Yvon TRIAX 550. Pomocí křemenného optického vlákna bylo emitované světlo přiváděno z reaktoru do emisního spektrometru. Optický kabel přivádí emitované světlo na vstupní štěrbinu, před kterou se nachází adaptér na usměrnění přiváděného paprsku přímo na vstupní otvor. Díky optickým filtrům, které se nachází před vstupem signálu do přístroje, je možné zabezpečit odfiltrování určitého rozsahu vlnových délek a zobrazení spekter vyšších řádů. Za pomoci softwaru SYNER JY je možné nastavit otvor na vstupní štěrbině a tím částečně regulovat celkovou rozlišovací schopnost nebo intenzitu záření, která vstupuje do přístroje. Ve spektrometru se nachází tři různé mřížky, které jsou uchyceny na kruhovém držáku a které se využívají na rozložení světla. Pomocí softwaru je možné kruhovým držákem otáčet a měnit tyto mřížky. Na detekci signálu slouží polovodičový CCD detektor. Tento detektor je schopný zaznamenat části spektra pomocí nastavené mřížky, tedy hustoty vrypu, a rozsahu vlnových délek.

Všechna zařízení jsou popsána v tabulce (Tab. 1).

**Tab. 1** *Seznam použitých zařízení během experimentu*

zařízení	specifikace
Plazmový reaktor	vlastní výroba (laboratoř plazmových procesů, doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.)
Stejnoseměrný zdroj napětí	vlastní výroba (laboratoř plazmových procesů, doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.)
Regulátor průtoku CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> a H <sub>2</sub>	průtokoměr Bronkhorst
Hmotnostní spektrometr	Ionicon, PTR-TOF-MS 1 000
Ionizátor	Ionicon, proton-transfer-reaction
Analyzátor	analyzátor doby letu (Time of flight – TOF)
Optický emisní spektrometr	Jobin Yvon TRIAX 550
Detektor	Hamamatsu, CCD detektor chlazený kapalným dusíkem 1 024×256 pixel

V tabulce jsou uvedeny nastavitelné parametry optického emisního spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550 (Tab. 2).

**Tab. 2** *Specifické parametry optického emisního spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550*

světelnost	f/6,4
ohnisková vzdálenost	55 cm
rozměr disperzní mřížky	76 mm × 76 mm
velikost vstupní štěrby	0–2 mm
hustoty mřížky	300 vrypů/mm; 1 200 vr/mm; 3 600 vr/mm
teplota chlazeného CCD detektoru	140–150 K
rozsah vlnových délek	200–900 nm

### 3.2 Použité chemikálie

Použitými chemikáliemi byly pouze vstupní plyny (Tab. 3).

**Tab. 3:** Charakteristické parametry použitých plynů

plyn	molekulová hmotnost [g/mol]	čistota [%]	dodavatel
CO <sub>2</sub>	44,01	99,9993	Linde Gas a.s.
N <sub>2</sub>	14,0067	99,999	Linde Gas a.s.
CH <sub>4</sub>	16,04	99,995	Linde Gas a.s.
H <sub>2</sub>	1,00784	99,95	Linde Gas a.s.

Průtokoměry, které sloužily k manipulaci s průtoky plynů, byly kalibrované primárně na metan. Pomocí Bronkhorstových koeficientů byly přepočítávány průtoky podle jednotlivých plynů. Pro každý plyn je zadána jiná hodnota koeficientu. Přepočtené průtoky jednotlivých plynů, se kterými bylo měřeno, jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4).

**Tab. 4** Přepočtené průtoky použitých plynných směsí

CO <sub>2</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> [sccm]	N <sub>2</sub> [sccm]	CH <sub>4</sub> [sccm]
135	0,75	0,76	1
135	1,50	1,52	2
135	2,25	2,28	3
135	3,00	3,04	4
135	3,75	3,80	5

Jednotky průtoků jsou uváděny v jednotkách sccm. Tato zkratka udává hodnotu standardní kubický centimetr za minutu, tedy cm<sup>3</sup>/min (standard cubic centimetres per minute).

### 3.3 Metodika experimentu

Měření probíhalo za pomoci dvou diagnostických metod, hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací a optické emisní spektrometrie.

#### 3.3.1 Měření a vyhodnocení pomocí MS

Pro identifikaci sloučenin, které se tvořily ve speciálním plazmovém reaktoru, bylo použito měření pomocí hmotnostního spektrometru s protonovou ionizací a analyzátozem doby letu.

Na začátku každého měření byly nejprve nastaveny všechny požadované parametry přístroje podle laboratorního manuálu k přístroji. Po ustálení nastavených parametrů byl otevřen přívod plynu z tlakových lahví přímo do reaktoru, který byl předem vakuově odčerpán, a průtok plynu byl nastaven pomocí hmotnostního průtokoměru. Dále byl nastaven proud pro zapálení výboje a vytvoření plazmatu. Poté bylo potřeba nechat přístroj kalibrovat zhruba 15 minut, tzn. vyčkat na vyrovnaní hodnot a celkové ustálení podmínek v reaktoru. Následně byl spuštěn záznam hmotnostního spektrometru. Každé měření trvalo přibližně 10–15 minut. Poté bylo zaznamenávání ukončeno a naměřená data uložena do předem vytvořené složky na počítači. Pomocí počítače bylo vše nastaveno, spuštěno a poté ukončeno. Pro další měření byly změněny podmínky, např. byl zvýšen proud nebo průtok přivádějícího plynu, aparatura se nechala 15 minut kalibrovat a poté bylo spuštěno další měření. Po naměření všech hodnot pomocí hmotnostního spektrometru byl vypnut dodávaný proud a následně zastaven průtok plynu.

Nejprve bylo změřeno pozadí ("blank"), tedy přívod pouze čistého CO<sub>2</sub> bez výboje a změn podmínek. Toto pozadí bylo poté odečteno od každého měření pro identifikaci skutečných sloučenin vznikajících výbojem. Dále byl přiveden pouze čistý CO<sub>2</sub> za změny proudu (20, 25, 30, 35 a 40 mA) a poté bylo postupně měřeno s čistým CO<sub>2</sub> při konstantním proudu 30 mA a s přidávkou různých plynů. Na simulaci atmosféry Marsu byly vybrány celkem tři plyny: dusík, vodík a metan. Průtoky těchto plynů se měnily během měření (1, 2, 3, 4 a 5 sccm).

Všechna naměřená hmotnostní spektra byla zpracována v programu PTR-MS-Viewer. Pomocí tohoto programu byly detekovány sloučeniny, které se pravděpodobně tvořily. Tyto identifikované sloučeniny byly zkontrolovány přes webovou stranu NIST WebBook Chemie, kde byly také dohledány protonové afinity jednotlivých sloučenin. Všechna naměřená hmotnostní spektra byla vytvořena v programu The Origin Viewer. Pomocí programu na vyhodnocení dat PTR-MS-Viewer byly získány hodnoty koncentrací všech sloučenin, které se pravděpodobně tvořily během daných měření. Pomocí programu Excel byly vypočítány průměrné koncentrace naměřených sloučenin a poté jednotlivé hodnoty vyneseny do grafů. Pomocí těchto vypočítaných údajů byla snadnější identifikace hlavních sloučenin, které se tvořily v reaktoru.

### 3.3.2 Měření pomocí OES

Pro optickou diagnostiku plazmatu bylo měřeno pomocí optického emisního spektrometru.

Prvním krokem před měřením na emisním spektrometru bylo důležité vychladit CCD detektor tohoto přístroje na nízkou teplotu za pomoci kapalného dusíku pro snížení elektronického šumu. Doba chlazení trvala přibližně 30 minut, kdy teplota klesla asi na 150 K. Z nastavitelných parametrů spektrometru byl měněn rozsah vlnových délek, typ mřížky s různou hustotou vrypů a doba integrace (snímání spektra). Při měření byly použity dva speciální filtry ve viditelné oblasti, žlutý a bílý filtr pro odfiltrování příslušné části záření, které byly připevněny vždy na stojan optického vlákna. Bylo měřeno v UV (ultrafialové) a VIS (viditelné) oblasti. Před každým měřením se nastavily parametry, jako například rozmezí vlnové délky a natočení kruhového držáku pro výběr mřížky z celkem tří mřížek podle hustoty mřížky, tedy hustoty vrypů na mřížce (viz. Tab. 2). Abychom zamezili detekci černých těles, která se mohou nacházet v atmosféře, bylo potřeba celou aparaturu zastínit pomocí černé látky. Všechna měření probíhala bez laboratorního osvětlení, tedy se zhasnutou zářivkou v laboratoři. Všechna měření na optickém emisním spektrometru proběhla ve stejnou dobu jako měření na hmotnostním spektrometru.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Všechna měření proběhla za atmosférického tlaku a při laboratorní teplotě. Ve speciálním plazmovém reaktoru bylo pomocí doutnavého výboje vytvořeno plazma při vložení stejnosměrného napětí. Byly naměřeny hodnoty při konstantním průtoku čistého CO<sub>2</sub> se změnami proudu. Byly také zaznamenány hodnoty při třech různých měřeních, kdy byl přiváděn konstantní průtok CO<sub>2</sub> a přidavek dalšího plynu jako byl vodík, dusík a metan. Tyto plyny byly přiváděny s různými průtoky. Byla identifikována spousta tvořících se sloučenin, od jednoduchých alifatických uhlovodíků až po složité organické sloučeniny. Většina sloučenin byla složena z prvků C, O, H a část sloučenin obsahovala dusík.

### 4.1 Identifikace sloučenin vznikajících ve výboji pomocí MS

Metoda PTR je založena na přenosu protonu, což je tzv. měkká ionizační metoda. Tato metoda umožňuje ionizaci neutrální molekuly plynu bez fragmentace molekuly. K přenosu protonu se využívá molekula H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, známá jako "hydronium". Protonová afinita vody je 691 kJ/mol. Aby došlo k přenesení protonu, musí se srazit molekula protonované vody s neutrální molekulou plynu, která má protonovou afinitu větší než 691 kJ/mol. Z neutrální molekuly se stane molekula nabitá a může být elektrostaticky usměrněna a poté detekována v hmotnostním spektrometru pro svou charakterizaci. Některé plyny mají protonovou afinitu menší, než má protonovaná voda. Tyto molekuly nejsou danou metodou ionizovány, proto je třeba použít k ionizaci jiné ionizační metody, jako například ionizace elektronovým dopadem nebo chemická ionizace, kdy jsou molekuly plynu ionizovány elektronovou ionizací. Všechny plyny dodávané do speciálního plazmového reaktoru, se kterými bylo měřeno, mají protonovou afinitu menší, než je protonová afinita vody (Tab. 5).

**Tab. 5** Protonová afinita dodávaných plynů do speciálního plazmového reaktoru

plyny na simulaci atmosféry Marsu		protonová afinita [kJ/mol]
oxid uhličitý	CO <sub>2</sub>	541
vodík	H <sub>2</sub>	422
dusík	N <sub>2</sub>	493
metan	CH <sub>4</sub>	543

Hmotnostní spektrum je graf závislosti intenzity iontů na jejich poměru hmotnosti a náboje, tedy  $m/z$ . Abychom lépe identifikovaly sloučeniny, všechna spektra byla korigována odečtením hodnoty  $-1$  od naměřených dat na ose x, aby se získala jejich skutečná molekulová hmotnost, ne protonovaná hodnota přímo naměřená zařízením. Od každého měření bylo odečteno pozadí, tedy první měření pouze při průtoku čistého CO<sub>2</sub> bez doutnavého výboje. Výsledkem byla vytvořena přesnější hmotnostní spektra, která zachycují skutečné intenzity sloučenin, které se tvořily během vytvořeného výboje v reaktoru s přidavky různých plynů. Všechna naměřená hmotnostní spektra byla v rozsahu molekulových hmotností od 10 do 500 amu. Dostatečně zachytitelná intenzita vznikajících látek byla zaznamenána pouze od 14 do 170 amu.



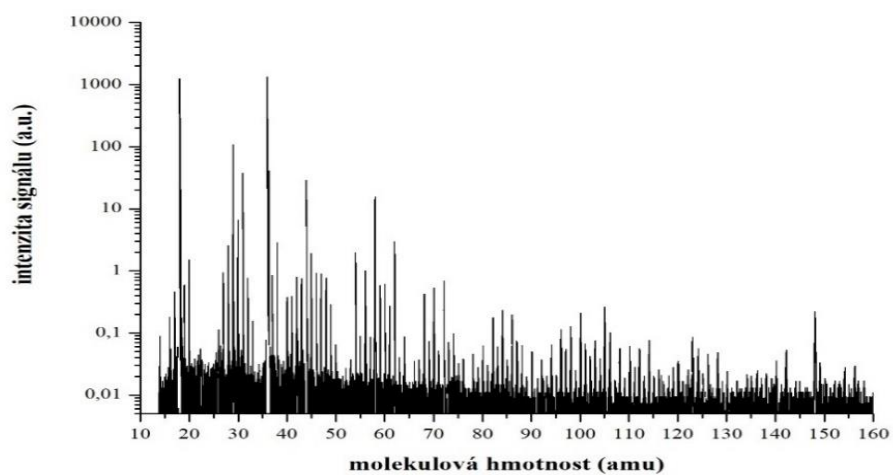
#### 4.1.1 Analýza sloučenin vznikajících v čistém CO<sub>2</sub> při změně proudu

Všechna měření probíhala za atmosférického tlaku a při laboratorní teplotě. První část experimentálního měření byla měřena pouze s čistým CO<sub>2</sub>, který byl dodáván do speciálního plazmového reaktoru při průtoku 100 sccm. Do reaktoru byl dodáván proud na vytvoření doutnavého výboje, který se během měření postupně zvyšoval. Celkem proběhlo pět měření se změnou proudu 20, 25, 30, 35 a 40 mA. Během jednoho měření se tvořilo velké množství sloučenin, což je patrné na všech znázorněných hmotnostních spektrech (obrázek 10–12). Ze spousty detekovaných sloučenin byly vybrány existující nejvíce pravděpodobné sloučeniny. Hlavními detekovanými sloučeninami při průtoku CO<sub>2</sub> (100 sccm) a dodávaného proudu (20 mA) byly acetaldehyd C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (44 amu), aceton C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (58 amu), 1,2-etandiol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (62 amu), 1,3-pentadien C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> (68 amu), 2-butenal C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O (70 amu), 2-butanon C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (72 amu), 2-pentenal C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O (84 amu), 2-pentanon C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O (86 amu) a acetylaceton C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (100 amu).

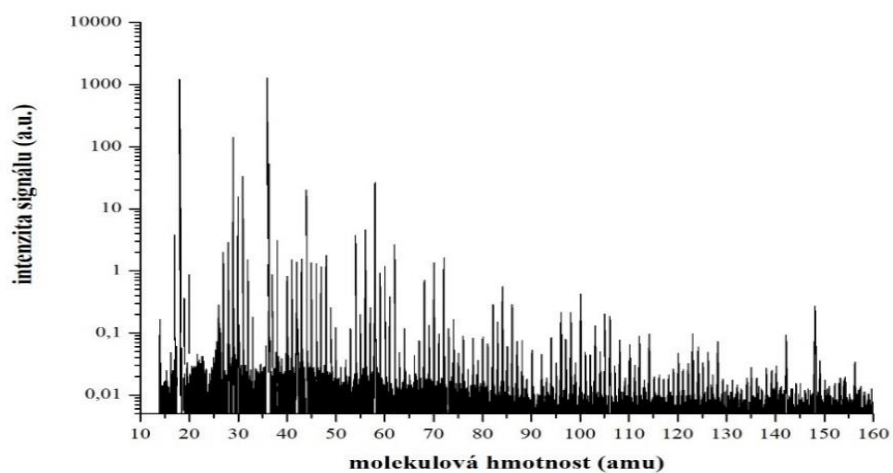
S postupným zvyšováním výbojového proudu během jednotlivých měření vzrůstala intenzita záření výboje a také intenzita signálu detekovaných sloučenin. Zvýšením proudu přibývá počet detekovaných sloučenin s vyšší hmotností (nad 100 amu). Na ukázkou byla vybrána a znázorněna tři naměřená hmotnostní spektra (obrázek 10–12) při proudu 20, 30 a 40 mA, kde můžeme vidět tyto změny. S přibývajícím proudem byly tvořeny během měření a poté detekovány nové sloučeniny. V tabulce jsou zapsány vybrané hlavní identifikované sloučeniny tvořící se během jednotlivých měření (Tab. 6). Byly identifikovány především jednoduché alifatické uhlovodíky, ketony a alkoholy. Jako jediné tvořící se aromatické sloučeniny byly detekovány 2,5-dimetylfuran C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O (60 amu) a naftalen C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (128 amu).

**Tab. 6** Identifikované sloučeniny postupným zvyšováním dodávaného proudu (CO<sub>2</sub> 100 sccm)

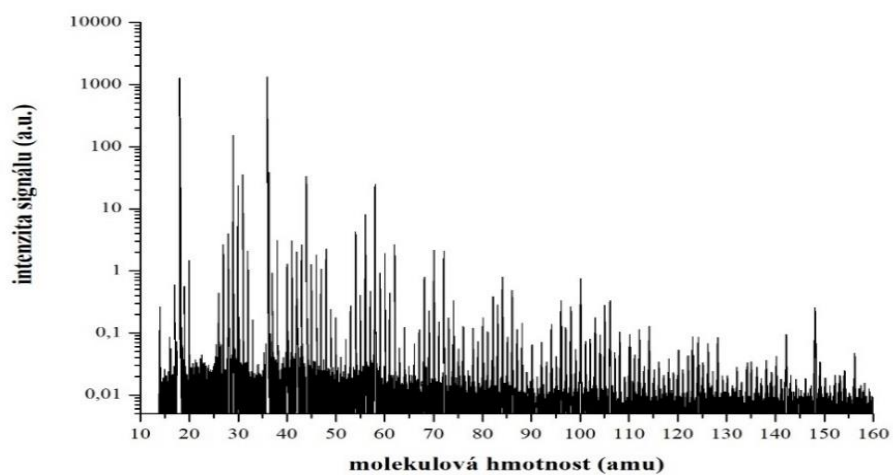
č.	molekulová hmotnost (amu)	sumární vzorec	název	protonová afinita [kJ/mol]
1	56	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	2-propenal	797,0
2	60	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	isopropylalkohol	793,0
3	96	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-dimetylfuran	865,9
4	98	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	cyklohexanon	841,0
5	106	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	benzaldehyd	834,0
6	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	2-methylfenol	832,0
7	110	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,3-benzendiol	856,4
8	114	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	2,5-hexandion	892,0
9	126	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	cyklooktanon	849,4
10	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	naftalen	802,9
11	142	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	5-nonanon	853,7



**Obrázek 10** Hmotnostní spektrum při průtoku čistého  $\text{CO}_2$  při 100 sccm a proudu 20 mA



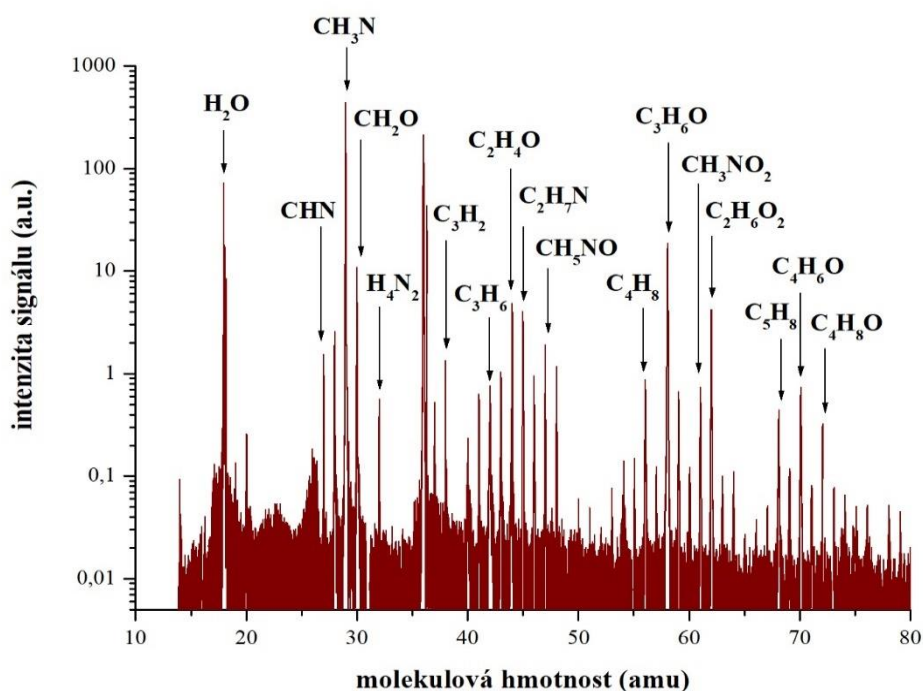
**Obrázek 11** Hmotnostní spektrum při průtoku čistého  $\text{CO}_2$  při 100 sccm a proudu 30 mA



**Obrázek 12** Hmotnostní spektrum při průtoku čistého  $\text{CO}_2$  při 100 sccm a proudu 40 mA

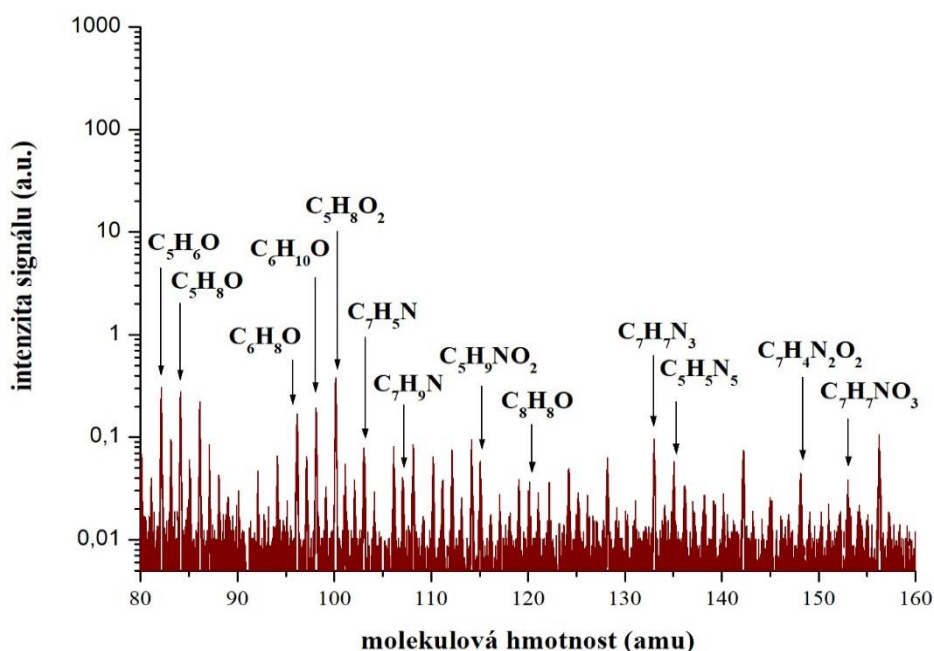
#### 4.1.2 Analýza sloučenin vznikajících při přidavku dusíku

Hmotnostní spektra byla naměřena při různých přídavcích tří vybraných plynů. V první části experimentu proběhlo pět měření. Do speciálního plazmového reaktoru byl dodáván čistý  $\text{CO}_2$  při průtoku 100 sccm. V reaktoru byl vytvořen doutnavý výboj za pomoci nastaveného proudu na 30 mA. Do reaktoru byl také dodáván další plyn. Jako první byl vyzkoušen přídavek dusíku. Během jednotlivých měření se měnil průtok tohoto plynu, přesněji s postupným měřením se zvyšoval průtok  $\text{N}_2$  od 1, 2, 3, 4 až do 5 sccm. Při těchto měření vznikaly i dusíkaté sloučeniny. Naměřené hmotnostní spektrum s přídavkem dusíku při průtoku 5 sccm odhalilo významné produkty v rozsahu od 10 do 160 amu. Pro lepší názornost bylo dané hmotnostní spektrum rozděleno do dvou částí. (obrázek 13 a 14).



**Obrázek 13** Hmotnostní spektrum plyných produktů vznikajících ve výboji při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm), konstantního proudu (30 mA) a přídavku  $\text{N}_2$  (5 sccm) – 1. část

Na obrázku 13 je zachycena část naměřeného hmotnostního spektra s molekulovou hmotností od 10 do 80 amu. Na všech hmotnostních spektrech byly zaznačeny hlavní identifikované sloučeniny se zvýšenou intenzitou. Všechny identifikované sloučeniny s molekulovou hmotností menší než 80 amu byly pravděpodobně pouze jednoduché alifatické sloučeniny, zejména alkoholy, aldehydy, ketony a dusíkaté sloučeniny. Patrný nárůst koncentrace byl zaznamenán u sloučenin kyanovodík HCN (27 amu), metanimin  $\text{CH}_3\text{N}$  (29 amu), formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  (30 amu), dimethylamin  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$  (45 amu), aceton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (58 amu), 1,2-etandiol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (62 amu) a 2-butenal  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  (70 amu). Nejvyšší koncentrace byla zaznamenána u metaniminu  $\text{CH}_3\text{N}$  (29 amu), další pak u formaldehydu  $\text{CH}_2\text{O}$  (30 amu).



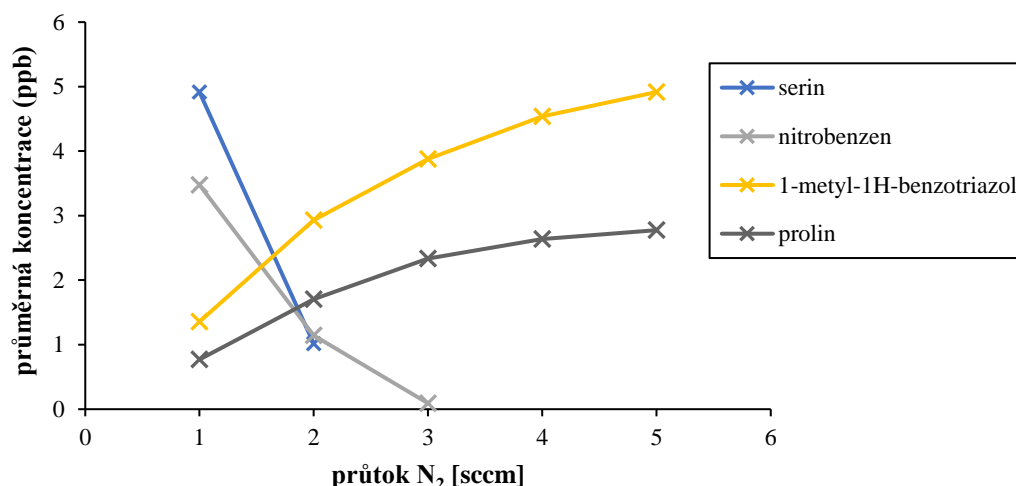
**Obrázek 14** Hmotnostní spektrum plynných produktů vznikajících ve výboji při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm), konstantního proudu (30 mA) a přídavku  $\text{N}_2$  (5 sccm) – 2. část

Druhá část hmotnostního spektra je znázorněna na obrázku 14. Zde můžeme vidět detekované sloučeniny s molekulovou hmotností od 80 do 160 amu. Bylo detekováno více sloučenin kolem molekulové hmotnosti 100 amu. Od 100 amu byly identifikovány převážně dusíkaté látky. Většina těchto sloučenin byly složitější aromatické sloučeniny. Vznik a nárůst koncentrace byl zaznamenán u sloučenin metyl-metakrylát  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  (100 amu), benzonitril  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$  (103 amu), 2,4-dimethylpyridin  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  (107 amu), prolin  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$  (115 amu), 1-metyl-1H-benzotriazol  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$  (133 amu), adenin  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$  (135 amu) a 4-nitrobenzenmetanol  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$  (153 amu). Nejvyšší koncentrace však byla u 1-metyl-1H-benzotriazolu s molekulovou hmotností 133 amu. Od molekulové hmotnosti 160 amu nebyly již sloučeniny identifikovány z důvodu velmi nízké koncentrace. Všechny hlavní identifikované sloučeniny, které se pravděpodobně tvořily při změně průtoku dusíku, jsou zapsány do tabulky (Tab. 7). Celkem bylo vybráno 30 hlavních detekovaných sloučenin. Pro přehled byly vyznačeny dusíkaté sloučeniny tučným písmem.

**Tab. 7** Identifikované sloučeniny při přidavku  $N_2$  pomocí metody PTR-TOF-MS s vyznačenými dusíkatými produkty tučným písmem

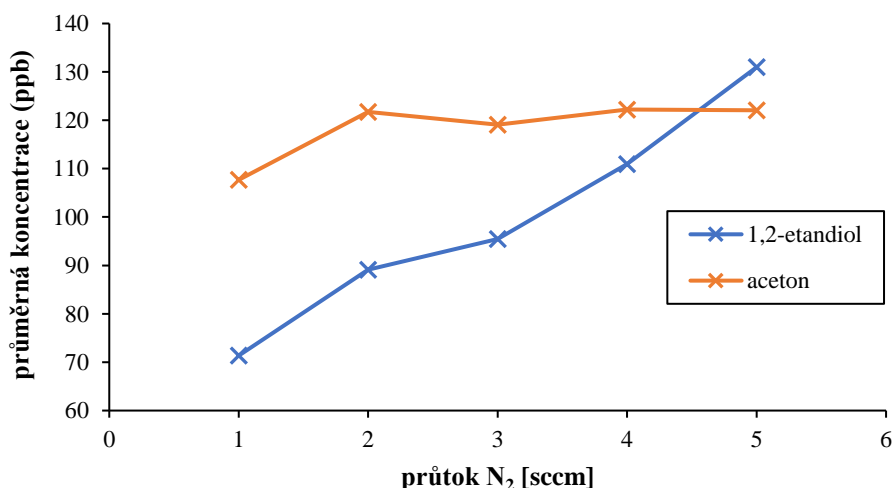
č.	molekulová hmotnost (amu)	sumární vzorec	název	protonová afinita [kJ/mol]
1	18	H <sub>2</sub> O	voda	691,0
<b>2</b>	<b>27</b>	<b>HCN</b>	<b>kyanovodík</b>	<b>712,9</b>
<b>3</b>	<b>29</b>	<b>CH<sub>3</sub>N</b>	<b>metanimin</b>	<b>852,9</b>
4	30	CH <sub>2</sub> O	formaldehyd	712,9
5	32	CH <sub>4</sub> O	metylalkohol	754,3
6	38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	cyklopropenyliden	951,1
7	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propen	751,6
8	44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	acetaldehyd	774,2
<b>9</b>	<b>45</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N</b>	<b>dimethylamin</b>	<b>929,5</b>
<b>10</b>	<b>47</b>	<b>CH<sub>5</sub>NO</b>	<b>O-metylhydroxylamin</b>	<b>844,8</b>
11	56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-metyl-1-propen	802,1
12	58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	aceton	812,0
<b>13</b>	<b>61</b>	<b>CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub></b>	<b>nitrometan</b>	<b>754,6</b>
14	62	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,2-etandiol	815,9
15	68	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,3-pentadien	834,1
16	70	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-butenal	830,8
17	72	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	butan-2-on	827,3
18	82	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-metylfuran	865,9
19	84	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	2-pental	839,0
20	96	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-dimetylfuran	865,9
21	98	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	cyklohexanon	841,0
22	100	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	methylmetakrylát	831,4
<b>23</b>	<b>103</b>	<b>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N</b>	<b>benzonitril</b>	<b>811,5</b>
<b>24</b>	<b>107</b>	<b>C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N</b>	<b>2,4-dimethylpyridin</b>	<b>962,9</b>
<b>25</b>	<b>115</b>	<b>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub></b>	<b>prolin</b>	<b>920,5</b>
26	120	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	4-methylbenzaldehyd	851,8
<b>27</b>	<b>133</b>	<b>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub></b>	<b>1-metyl-1H-benzotriazol</b>	<b>931,2</b>
<b>28</b>	<b>135</b>	<b>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub></b>	<b>adenin</b>	<b>942,8</b>
<b>29</b>	<b>148</b>	<b>C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>3-nitrobenzonitril</b>	<b>781,4</b>
<b>30</b>	<b>153</b>	<b>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub></b>	<b>4-nitrobenzenmetanol</b>	<b>810,5</b>

Na obrázku 15 můžeme vidět ukázky dvou rozdílných trendů během měření s rozdílným průtokem přidávaného plynu. Pokles průměrné koncentrace při zvyšování průtoku dusíku byl zaznamenán u sloučeniny serinu (105 amu) a také u nitrobenzenu (123 amu). Naopak u prolinu a 1-metyl-1H-benzotriazolu byla koncentrace rostoucí, podle trendu ale lze očekávat zastavení nárůstu jejich koncentrace při průtoku dusíku vyššího než 5 sccm. Všechny vyznačené sloučeniny jsou dusíkaté látky, z toho dvě sloučeniny (serin, prolin) jsou biogenní aminokyseliny, které tvoří základní stavební složky proteinů.



**Obrázek 15** Graf závislosti průměrné koncentrace identifikovaných sloučenin na změně průtoku N<sub>2</sub>

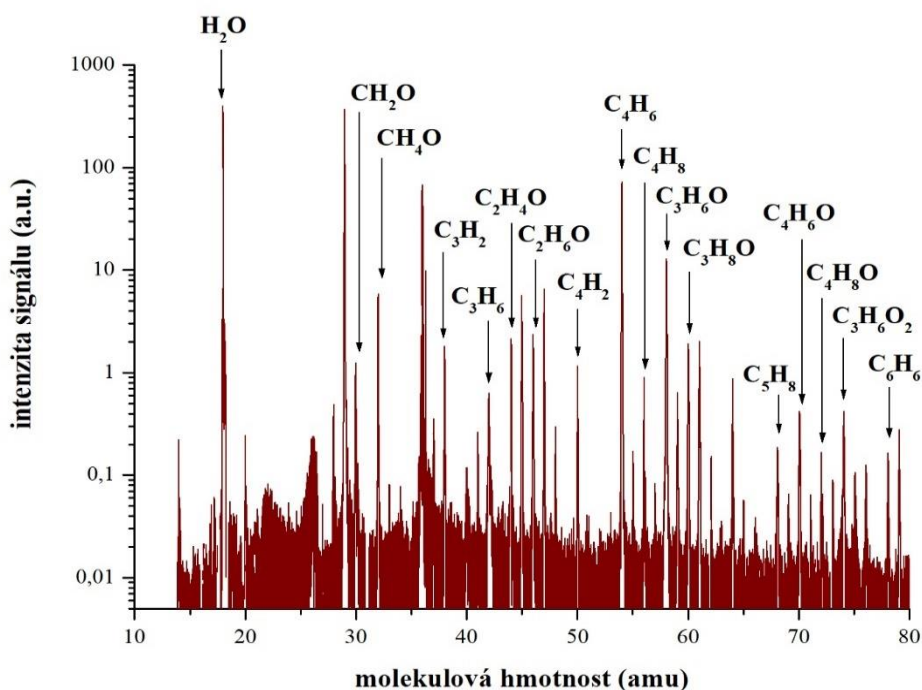
Nárůst průměrné koncentrace byl zaznamenán také u sloučeniny s molekulovou hmotností 62 amu. Je pravděpodobné, že se jedná o sloučeninu 1,2-etandiol. Na obrázku 16 je patrné, že na rozdíl od acetonu (58 amu), který má koncentraci přibližně konstantní, průměrná koncentrace 1,2-etandiolu během měření s postupným zvyšováním přídavku průtoku dusíku lineárně stoupá.



**Obrázek 16** Graf závislosti průměrné koncentrace identifikovaných sloučenin na změně průtoku N<sub>2</sub>

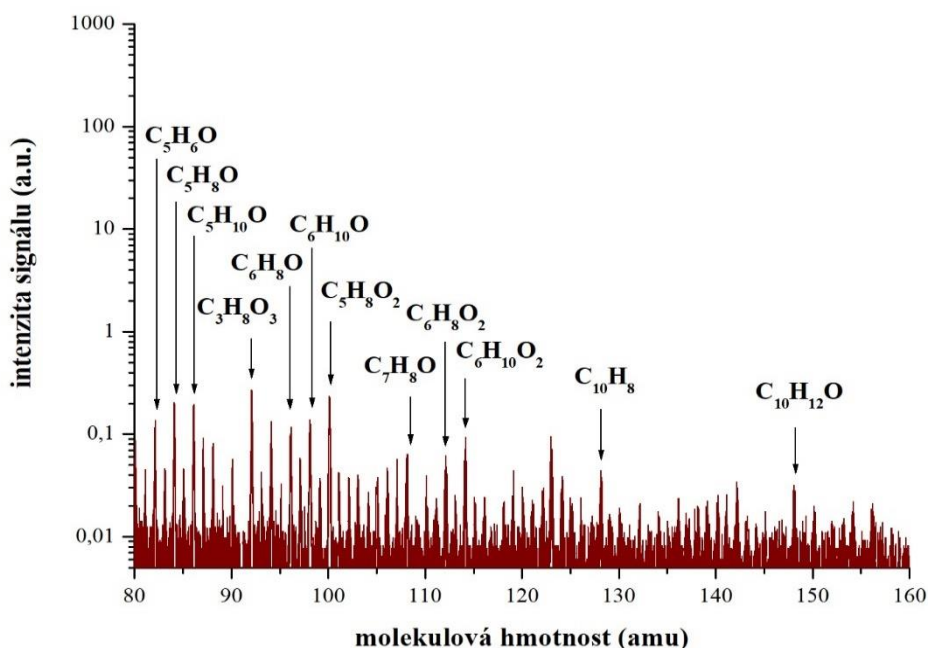
### 4.1.3 Analýza sloučenin vznikajících při přidavku vodíku

Další část měření tvořila pět měření s přidavkem vodíku. Do speciálního plazmového reaktoru byl nejprve dodáván čistý  $\text{CO}_2$  při průtoku 100 sccm. V reaktoru byl vytvořen doutnavý výboj za pomoci nastaveného proudu na 30 mA. Následně byl do reaktoru dodáván vodík, přičemž se jeho průtok postupným měřením lineárně zvyšoval od 1, 2, 3, 4 až do 5 sccm. Identifikované vytvořené sloučeniny byly složeny z prvků C, O a H. Na obrázku 17 a 18 jsou znázorněny části naměřených hmotnostních spekter od 10 do 160 amu.



**Obrázek 17** Hmotnostní spektrum plyných produktů vznikajících ve výboji při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm), konstantního proudu (30 mA) a přidavku  $\text{H}_2$  (5 sccm) – 1.část

Na obrázku 17 je zachycena část naměřeného hmotnostního spektra s molekulovou hmotností od 10 do 80 amu. Na všech hmotnostních spektrech byly zaznačeny hlavní identifikované sloučeniny se zvýšenou intenzitou. Obdobně jako v případě přidavku dusíku, i v tomto případě byly všechny identifikované sloučeniny s molekulovou hmotností menší než 80 amu pravděpodobně pouze jednoduché alifatické sloučeniny, zejména alkoholy, aldehydy a ketony. Hlavními identifikovanými sloučeninami byly formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  (30 amu), metylalkohol  $\text{CH}_4\text{O}$  (32 amu), propen  $\text{C}_3\text{H}_6$  (42 amu), etanol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (46 amu), 1,3-butadien  $\text{C}_4\text{H}_6$  (54 amu), aceton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (58 amu), 2-butanon  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (72 amu) a propanová kyselina  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  (74 amu). Zatímco nejvyšší pokles koncentrace byl zaznamenán u formaldehydu  $\text{CH}_2\text{O}$  (30 amu), u sloučeniny 1,3-butadien  $\text{C}_4\text{H}_6$  (54 amu) byla koncentrace rostoucí.



**Obrázek 18** Hmotnostní spektrum plynných produktů vznikajících ve výboji při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm), konstantního proudu (30 mA) a přídavku  $\text{H}_2$  (5 sccm) – 2. část

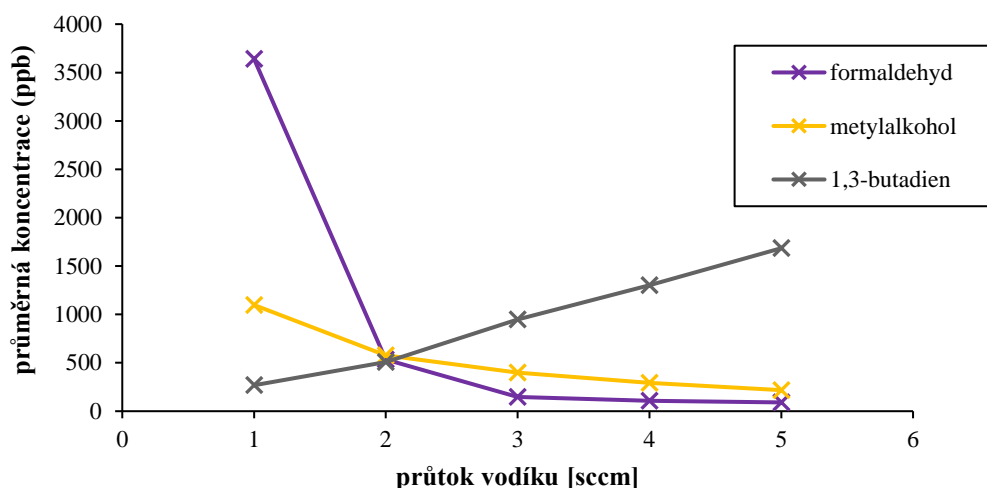
Ve druhé části hmotnostního spektra můžeme vidět sloučeniny s molekulovou hmotností od 80 do 160 amu (Obrázek 18). Hlavními detekovanými sloučeninami byly převážně ketony jako například 2-pentanon  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  (86 amu), cyklohexanon  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  (98 amu) a 2,5-hexandion  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  (114 amu). Vyšší intenzitu můžeme zaznamenat u dvou sloučenin, a to u glycerolu  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  (92 amu) a také u metyl-metakrylátu  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  (100 amu). Dále zde byly detekovány dva deriváty furanu, které se pravděpodobně tvořily během měření. Jedná se o 2-metylfuran  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$  (82 amu) a 2,5-dimetylfuran  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$  (96 amu). 2-metylfuran je kapalina přirozeně se vyskytující v rostlinách jako aromatická látka. Tyto dva deriváty furanu jsou pravděpodobně potenciálními biopalivy. Všechny detekované sloučeniny byly zapsány do tabulky (Tab. 8).



**Tab. 8** Identifikované sloučeniny při přidavku  $H_2$  pomocí metody PTR-TOF-MS

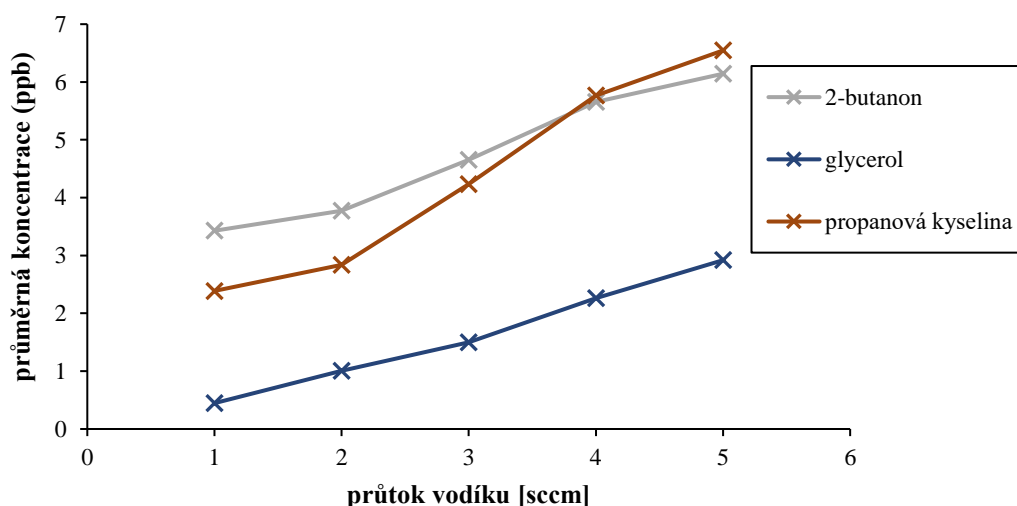
č.	molekulová hmotnost (amu)	sumární vzorec	název	protonová afinita [kJ/mol]
1	18	H <sub>2</sub> O	voda	691,0
2	30	CH <sub>2</sub> O	formaldehyd	712,9
3	32	CH <sub>4</sub> O	metylalkohol	754,3
4	38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	cyklopropenyliden	951,1
5	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propen	751,6
6	44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	acetaldehyd	768,5
7	46	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	etanol	776,4
8	50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	1,3-butadiyn	737,2
9	54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,3-butadien	783,4
10	56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-metyl-1-propen	802,1
11	58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	aceton	812,0
12	60	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	isopropylalkohol	793,0
13	68	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,3-pentadien	834,1
14	70	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-butenal	830,8
15	72	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2-butanon	827,3
16	74	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	propanová kyselina	797,2
17	76	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,3-propandiol	876,2
18	78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzen	750,4
19	82	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	2-metylfuran	865,9
20	84	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	2-pentenal	839,0
21	86	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-pentanon	832,7
22	92	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	glycerol	874,8
23	96	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-dimetylfuran	865,9
24	98	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	cyklohexanon	841,0
25	100	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	metyl-metakrylát	831,4
26	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	2-metylphenol	832,0
27	112	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,3-cyklohexandion	881,2
28	114	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	2,5-hexandion	892,0
29	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	naftalen	802,9
30	148	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	1-(3,4-dimetylphenyl)-etanon	882,8

U naměřených dat s přidavkem vodíku byl pozorován vysoký pokles průměrné koncentrace identifikované sloučeniny s molekulovou hmotností 30 amu při zvyšování průtoku vodíku. Pravděpodobně se jedná o formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$ , který byl identifikován u všech tří měření s přidavky různých plynů. Naopak s postupným zvyšováním přidavku dusíku koncentrace formaldehydu pomalu stoupala a u metanu pomalu klesala. Výrazný pokles formaldehydu během vzrůstajícího průtoku vodíku můžeme vidět na obrázku 19. Naopak zde můžeme vidět pomalu vzrůstající koncentraci 1,3-butadienu během změny podmínek.



**Obrázek 19** Graf závislosti průměrné koncentrace identifikovaných sloučenin na změně průtoku  $\text{H}_2$

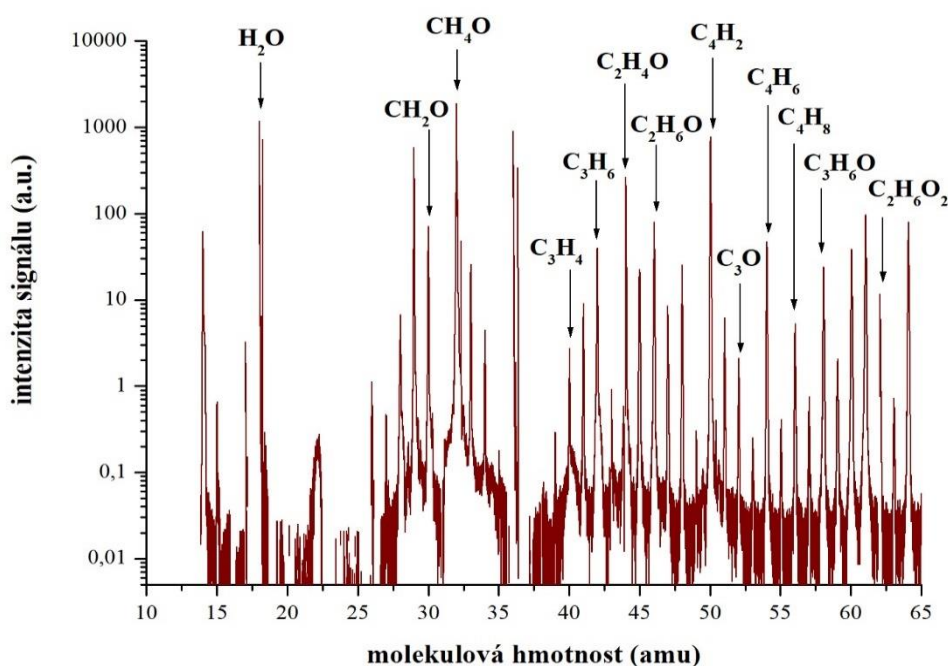
Zvyšující se koncentrace se vzrůstajícím přidavkem vodíku byla zaznamenána i u dalších vybraných hlavních sloučenin, které se tvořily v reaktoru (Obrázek 20). Jedinou pravděpodobně tvořící se kyselinou byla identifikována kyselina propanová  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  (74 amu). U kyseliny byl také pozorován nárůst koncentrace během měření.



**Obrázek 20** Graf závislosti průměrné koncentrace identifikovaných sloučenin na změně průtoku  $\text{H}_2$

#### 4.1.4 Analýza sloučenin vznikajících při přidavku metanu

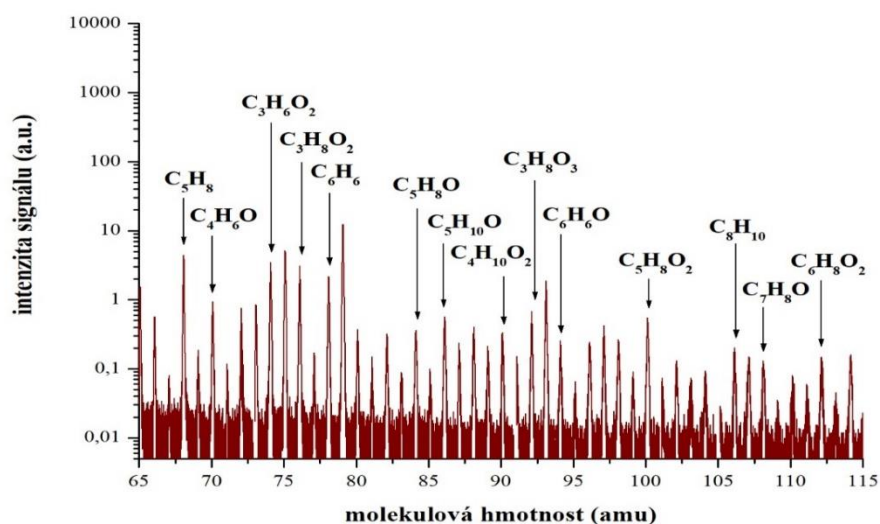
Posledních pět měření proběhlo za dodání čistého  $\text{CO}_2$  při průtoku 100 sccm s přidavkem metanu a vytvoření doutnavého výboje při proudu 30 mA. Experimentálně byl vyzkoušen přidavek metanu, u kterého byl zvyšován dodávaný průtok od 1, 2, 3, 4 až do 5 sccm. U posledního měření s nejvyšším průtokem byly pozorovány naměřené vysoké koncentrace detekovaných sloučenin. Je možné, že tento experimentálně vyzkoušený průtok byl příliš vysoký na simulaci atmosféry Marsu, kdy zřejmě probíhala saturace reaktoru, a proto koncentrace exponenciálně rostla. I přesto byly hlavní identifikované sloučeniny zaznačeny do hmotnostního spektra s průtokem  $\text{CH}_4$  5 sccm. Naměřené hmotnostní spektrum bylo rozděleno na tři části (obrázek 21–23). Všechny identifikované sloučeniny jsou uvedeny v tabulce (Tab. 9).



**Obrázek 21** Hmotnostní spektrum plyných produktů vznikajících ve výboji při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm), konstantního proudu (30 mA) a přidavku  $\text{CH}_4$  (5 sccm) – 1. část

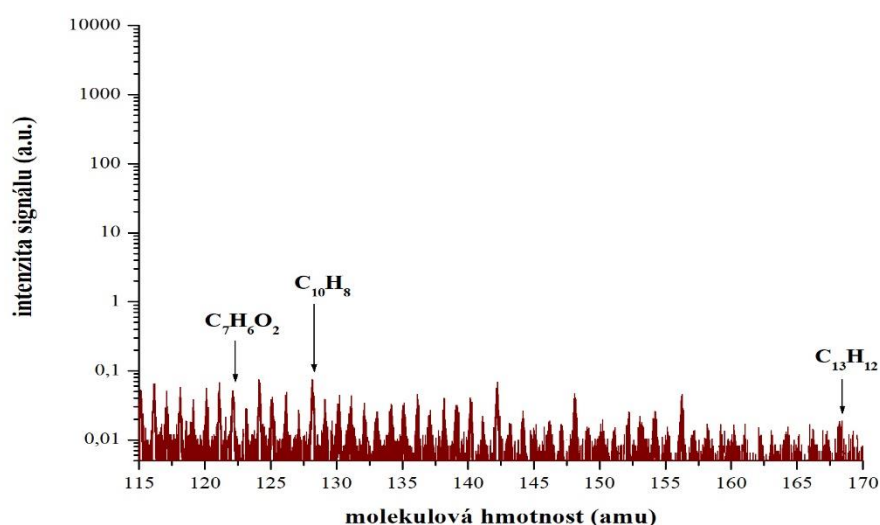
Na obrázku 21 je zachycena část naměřeného hmotnostního spektra s molekulovou hmotností od 10 do 65 amu. Všechny vyznačené sloučeniny, které se tvořily v reaktoru, jsou jednoduché alifatické uhlovodíky. Vysoká koncentrace sloučenin byla analyzována u hodnot s molekulovou hmotností v rozmezí přibližně 40–60 amu. Hlavními detekovanými sloučeninami byly formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  (30 amu), metylalkohol  $\text{CH}_4\text{O}$  (32 amu), propen  $\text{C}_3\text{H}_6$  (42 amu), etanol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (46 amu), 1,3-butadien  $\text{C}_4\text{H}_6$  (54 amu) a aceton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (58 amu). Mezi dalšími sloučeninami byl identifikován také oxid uhlíku  $\text{C}_3\text{O}$  s molekulovou hmotností 52. Tento oxid (přesněji 3-oxopropa-1,2-dien-1-yliden) je reaktivní radikál oxokarbonové molekuly nacházející se ve vesmíru. Tento oxid lze vyrobit v laboratoři jako přechodnou látku s krátkou životností. Průměrná koncentrace  $\text{C}_3\text{O}$  velmi rychle vzrůstala při zvyšování přidavku metanu.

Na 2. části hmotnostního spektra můžeme vidět už i aromatické uhlovodíky (Obrázek 22). Byly detekovány převážně alkoholy jako 1,3-propandiol  $C_3H_8O_2$  (76 amu), 1,4-butandiol  $C_4H_{10}O_2$  (90 amu), glycerol  $C_3H_8O_3$  (92 amu), fenol  $C_6H_6O$  (94 amu) a 2-metylphenol  $C_7H_8O$  (108 amu). Byla identifikována i jedna kyselina propanová  $C_3H_6O_2$  (74 amu) s vyšší koncentrací.



**Obrázek 22** Hmotnostní spektrum plynných produktů vznikajících ve výboji při průtoku  $CO_2$  (100 sccm), konstantního proudu (30 mA) a přídavku  $CH_4$  (5 sccm) – 2. část

Poslední část hmotnostního spektra zachycuje tři hlavní sloučeniny (Obrázek 23). Dané sloučeniny s nízkou koncentrací jako kyselina benzoová  $C_7H_6O_2$  (122 amu), naftalen  $C_{10}H_8$  (128 amu) a difenylmetan  $C_{13}H_{12}$  (168 amu) byly i přesto identifikovány jako možné sloučeniny, které se pravděpodobně tvořily ve speciálním reaktoru. Jedná se o aromatické sloučeniny, z toho jedna kyselina, která měla z těchto tří sloučenin nejvyšší koncentraci.

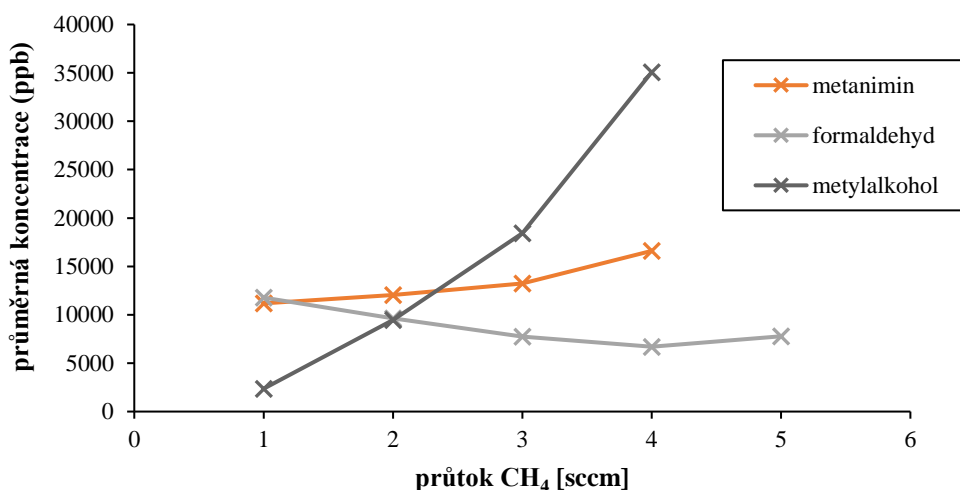


**Obrázek 23** Hmotnostní spektrum plynných produktů vznikajících ve výboji při průtoku  $CO_2$  (100 sccm), konstantního proudu (30 mA) a přídavku  $CH_4$  (5 sccm) – 3. část

**Tab. 9** Identifikované sloučeniny při přidavku CH<sub>4</sub> pomocí metody PTR-TOF-MS

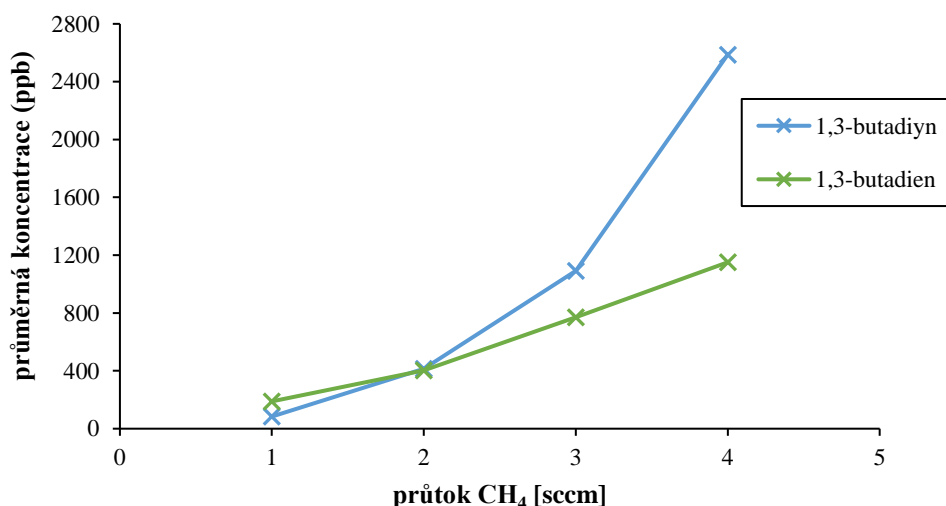
č.	molekulová hmotnost (amu)	sumární vzorec	název	protonová afinita [kJ/mol]
1	18	H <sub>2</sub> O	voda	691,0
2	30	CH <sub>2</sub> O	formaldehyd	712,9
3	32	CH <sub>4</sub> O	metylalkohol	754,3
4	40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	cyklopropen	818,5
5	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propen	751,6
6	44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	acetaldehyd	768,5
7	46	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	etanol	776,4
8	50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	1,3-butadiyn	737,2
9	52	C <sub>3</sub> O	3-oxopropa-1,2-dien-1-yliden (oxid trikarbonu)	880,2
10	54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,3-butadien	783,4
11	56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-metyl-1-propen	802,1
12	58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	aceton	812,0
13	62	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,2-etandiol	815,9
14	68	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,3-pentadien	834,1
15	70	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-butenal	830,8
16	74	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	propanová kyselina	797,2
17	76	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,3-propandiol	876,2
18	78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzen	750,4
19	84	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	2-pentenal	839,0
20	86	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-pentanon	832,7
21	90	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1,4-butandiol	915,6
22	92	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	glycerol	874,8
23	94	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	fenol	817,3
24	100	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	metyl-metakrylát	831,4
25	106	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1,3-dimetylbenzen	812,1
26	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	2-metylfenol	832,0
27	112	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,3-cyklohexandion	881,2
28	122	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	kyselina benzoová	821,1
29	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	naftalen	802,9
30	168	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	difenylmetan	802,0

U měření s přidavkem metanu při průtoku 5 sccm byl pozorován velmi vysoký nárůst koncentrací jednotlivých identifikovaných sloučenin. Pro zaznamenání poklesu nebo naopak nárůstu koncentrace během měření byla použita data pro přidavek metanu 1 až 4 sccm, hodnoty naměřené při průtoku metanu 5 sccm nebyly zaznamenány do vytvořených grafů kvůli saturaci reaktoru (Obrázek 24 a 25). Na obrázku 24 můžeme vidět sloučeniny s vysokými průměrnými koncentracemi (řádově desetitisíce ppb). Vysoký nárůst koncentrace během jednotlivých měření byl zaznamenán u sloučeniny s molekulovou hmotností 32 amu. Jedná se o látku metylalkohol. Tato látka byla naměřena a identifikována u všech měření s různými přidavky plynů, avšak u měření s přidavkem metanu byly průměrné koncentrace nejvyšší.



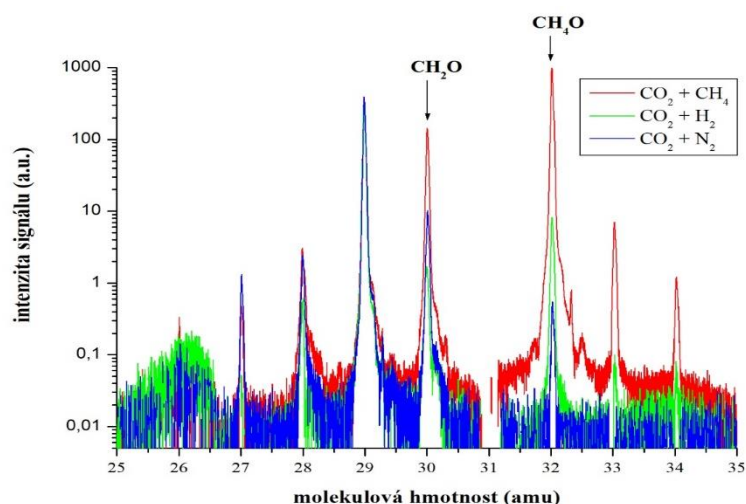
**Obrázek 24** Graf závislosti průměrné koncentrace identifikovaných sloučenin na změně průtoku CH<sub>4</sub>

Byl také zaznamenán nárůst průměrné koncentrace u 1,3-butadiynu (50 amu). Tato sloučenina má oproti metylalkoholu hodnoty koncentrací nižší. Na obrázku 25 jsou vyznačeny dva jednoduché alifatické uhlovodíky lišící se pouze druhem vazby.



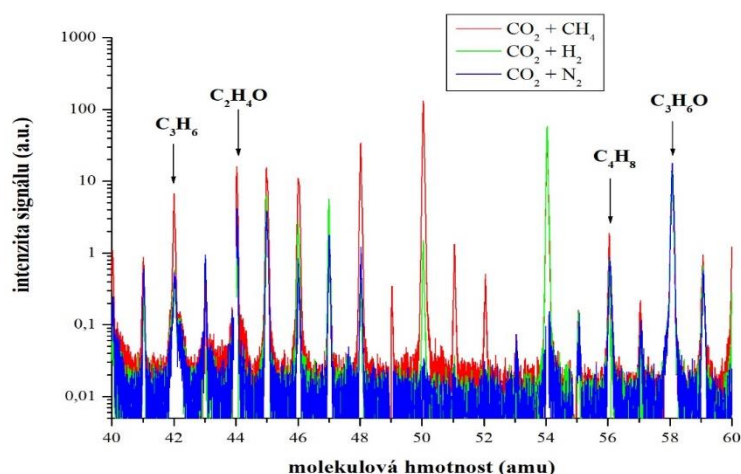
**Obrázek 25** Graf závislosti průměrné koncentrace identifikovaných sloučenin na změně průtoku CH<sub>4</sub>

Poté, co byly identifikovány všechny naměřené sloučeniny, bylo zjištěno několik sloučenin vyskytujících se u všech tří měření s různými přídávky plynů. Ovšem při jednotlivých měření byly koncentrace těchto sloučenin rozdílné. Bylo vybráno celkem šest společných hlavních sloučenin, které jsou detailněji znázorněny na obrázcích (Obrázek 26 a 27). Na ukázkou byla použita hmotnostní spektra s průtokem  $\text{CO}_2$  a přídávky jednotlivých plynů při průtoku 4 sccm. Všechny tyto sloučeniny jsou jednoduché alifatické uhlovodíky.



**Obrázek 26** Detailnější hmotnostní spektrum při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm), konstantního proudu (30 mA) a průtoku různých plynů (4 sccm) – 1. část

Na obrázku 26 můžeme vidět formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  (30 amu) a metylalkohol neboli metanol  $\text{CH}_3\text{O}$  (32 amu). Z naměřených spekter je patrná vysoká koncentrace u těchto dvou sloučenin při průtoku metanu.



**Obrázek 27** Detailnější hmotnostní spektrum při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm), konstantního proudu (30 mA) a průtoku různých plynů (4 sccm) – 2. část

Na obrázku 27 jsou znázorněny celkem čtyři sloučeniny jako je propen  $\text{C}_3\text{H}_6$  (42 amu), acetaldehyd  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  (44 amu), 2-metyl-1-propen  $\text{C}_4\text{H}_8$  (56 amu) a aceton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (58 amu). U propenu, acetaldehydu a 2-metyl-1propenu je opět vidět vysoká intenzita při přídávku metanu. Naopak aceton se nevíce tvořil během měření s přídávkem dusíku.

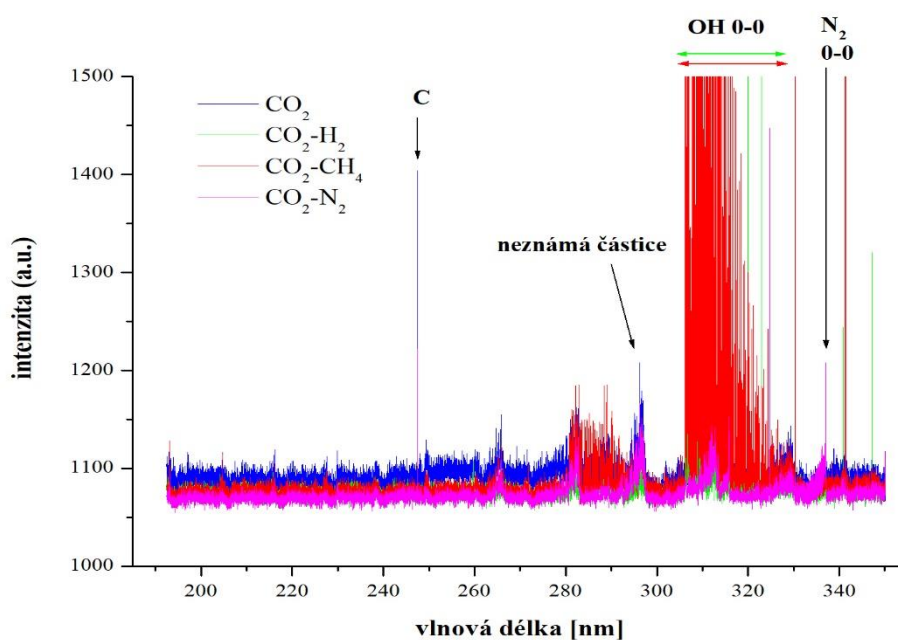
## 4.2 Identifikace sloučenin vznikajících ve výboji pomocí OES

Optickou diagnostikou plazmatu se rozumí diagnostika využívající záření plazmatu v rozsahu pásma od blízkých UV až po blízké IČ oblasti. V dané metodě se využívá vyzařování atomů, molekul nebo iontů při průchodu z vyššího excitovaného stavu do nižšího energetického stavu, popřípadě až do základního stavu. Tato práce je založená na analýze záření přímo emitované vlastním plazmatem. Tato metoda je jednoduchá a její výhodou je nedestruktivnost, tedy nedochází k žádnému ovlivňování samotného plazmatu.

### 4.2.1 Analýza sloučenin emitujících v UV oblasti

Ultrafialové neboli UV záření je elektromagnetické záření s kratší vlnovou délkou, než má viditelné světlo, ale naopak delší vlnovou délkou, než má rentgenové záření. Pro člověka je UV oblast neviditelná. UV záření se dělí na blízké ultrafialové záření o vlnové délce 200–400 nm a daleké ultrafialové záření v rozmezí vlnové délky 10–200 nm. Všechna měření v UV oblasti byla naměřena v blízkém ultrafialovém záření, tedy 200–400 nm.

Všechny identifikované částice emitující v plazmatu byly detekovány pomocí optické emisní spektrometrie. Byly nalezeny dvě neznámé částice s vlnovou délkou 297 a 330 nm, které se doposud nepovedlo identifikovat. Na obrázku 28 jsou zachycena všechna naměřená spektra v UV oblasti s přidávkou různých příměsí s průtokem 5 sccm i měření pouze s čistým  $\text{CO}_2$ .



**Obrázek 28** Emisní spektrum UV oblasti při dodání  $\text{CO}_2$  (100 sccm), proudu (30 mA) a přidávkách jednotlivých plynů při průtoku 5 sccm



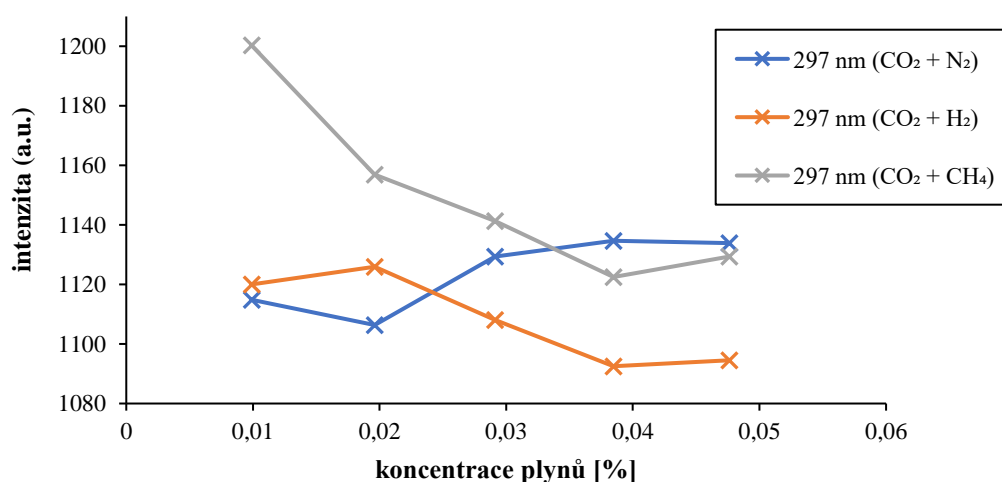
Všechny identifikované částice emitující v UV oblasti byly zapsány do tabulky (Tab. 10):

**Tab. 10** Detekované částice v plazmatu pomocí optické emisní spektrometrie emitující v UV oblasti

částice	vlnová délka [nm]	částice	vlnová délka [nm]
C	247	N <sub>2</sub> 0-0	336
neznámá částice	297	CN	388
OH 0-0	306	N <sub>2</sub> <sup>+</sup> 0-0	391
neznámá částice	330	–	–

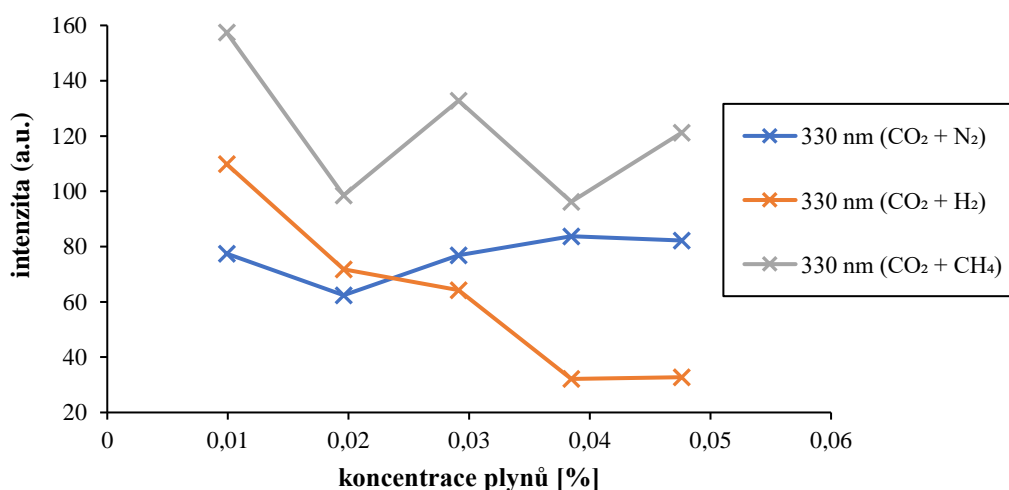
Z naměřených hodnot byla spočítána intenzita nalezených částic pomocí programu Excel. Pro nejintenzivnější zástupce jednotlivých částic byly poté vytvořeny grafické závislosti intenzity emise na změnách koncentrací tří různých příměsí. Byly nalezeny dvě neznámé částice s vlnovou délkou 297 a 330 nm, které se doposud nepovedlo identifikovat (Obrázek 29 a 30). Tyto neznámé částice se objevovaly u všech měření s přidávkou různých plynů. Je tak pravděpodobné, že dané částice mohou být složeny z prvků C, O, H, které jsou společné pro všechna měření.

Na obrázku 29 můžeme vidět vysoký pokles intenzity naměřený při přidávku metanu u dané částice při vlnové délce 297 nm. Naopak u měření s přidávkou dusíku byl zaznamenán nepatrný nárůst intenzity.



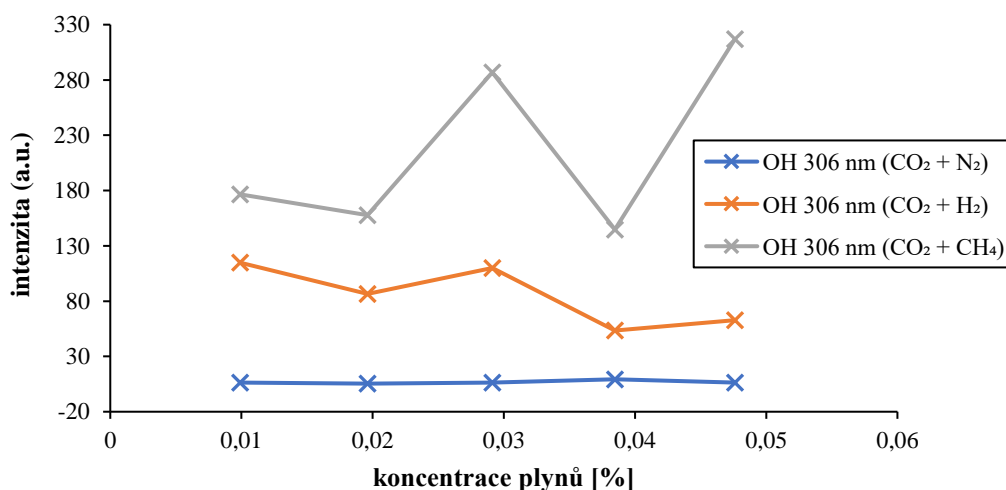
**Obrázek 29** Graf závislosti intenzity neznámé částice (297 nm) na změně koncentrace jednotlivých plynů (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) při průtoku CO<sub>2</sub> (100 sccm) a dodávaného proudu (30 mA)

Naopak u neznámé částice při vlnové délce 330 nm byl zaznamenán pokles intenzity u měření s přidavkem vodíku. Měření s přidavkem metanu neukázalo jasný trend kvůli naměřené střídající se klesající a stoupající intenzity emise dané částice (Obrázek 30).



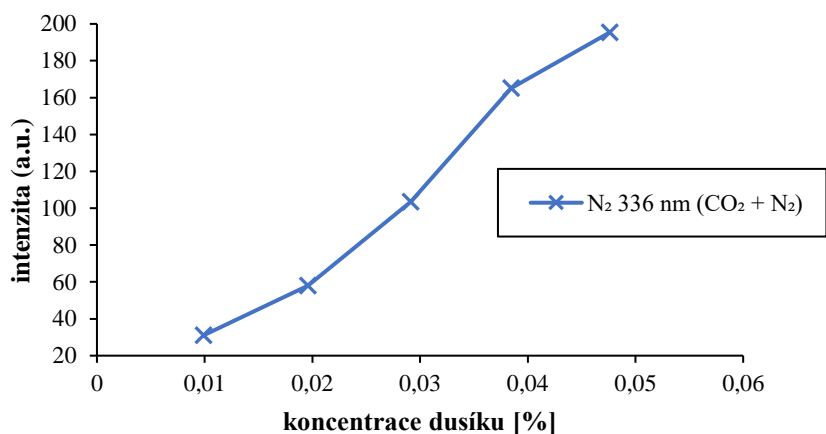
**Obrázek 30** Graf závislosti intenzity neznámé částice (330 nm) na změně koncentrace jednotlivých plynů (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) při průtoku CO<sub>2</sub> (100 sccm) a dodávaného proudu (30 mA)

Další emitující částice už byly spolehlivě identifikovány. V UV oblasti byl detekován OH radikál při vlnové délce 306 nm. OH radikál vzniká rekombinací atomu kyslíku a vodíku, proto roste intenzita OH radikálu při přidavku metanu, jehož rozkladem v plazmatu vzniká více vodíku (Obrázek 31). Naopak v případě měření s příměsí dusíku byla zaznamenána téměř nulová intenzita OH radikálu. Tyto velmi nízké hodnoty jsou způsobeny velmi malým množstvím vodíku, který se pravděpodobně nacházel ve speciálním plazmovém reaktoru kvůli jeho nedostatečnému pročištění.

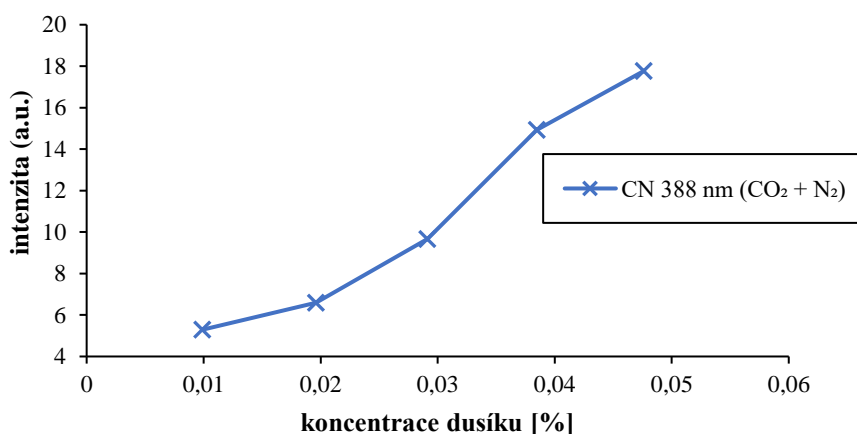


**Obrázek 31** Graf závislosti intenzity OH 0-0 (306 nm) na změně koncentrace jednotlivých plynů (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) při průtoku CO<sub>2</sub> (100 sccm) a dodávaného proudu (30 mA)

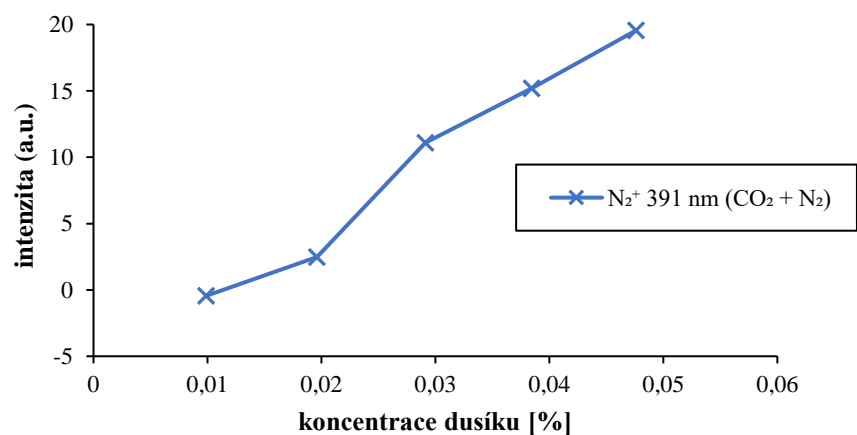
Pomocí optické emisní spektrometrie bylo zjištěno, že se dusík vyskytoval pouze u měření s přídavkem dusíku. Na ukázkou jsou znázorněny rostoucí intenzity vybraných emisních čar dusíkatých částic ( $\text{N}_2$ , CN a  $\text{N}_2^+$ ) při přídavku dusíku s postupným zvyšováním průtoku (Obrázek 32–34).



**Obrázek 32** Graf závislosti intenzity  $\text{N}_2$  (336 nm) na změně koncentrace dusíku při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm) a dodávaného proudu (30 mA)



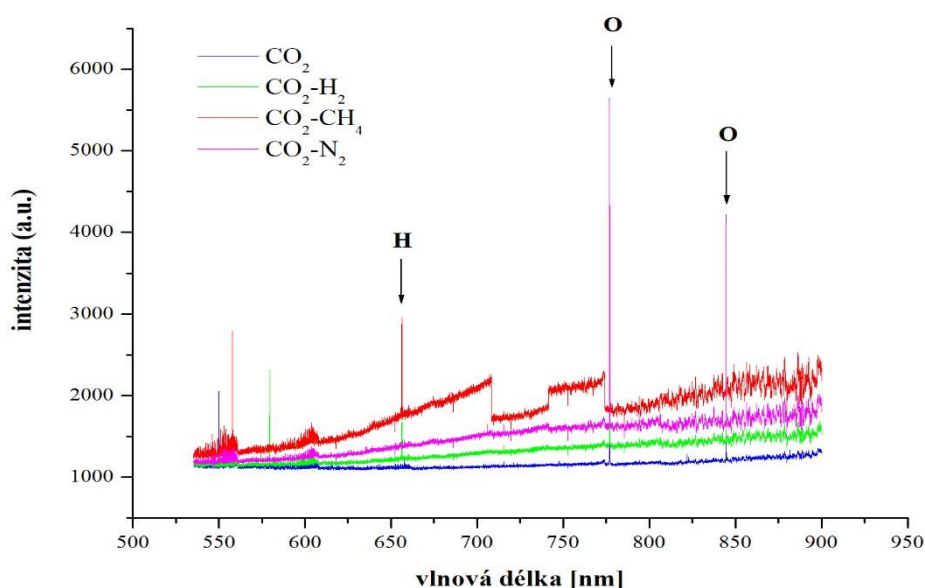
**Obrázek 33** Graf závislosti intenzity CN (388 nm) na změně koncentrace dusíku při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm) a dodávaného proudu (30 mA)



**Obrázek 34** Graf závislosti intenzity  $\text{N}_2^+$  (391 nm) na změně koncentrace dusíku při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm) a dodávaného proudu (30 mA)

#### 4.2.2 Analýza sloučenin emitujících ve VIS oblasti

Viditelné záření neboli světlo, je viditelná část elektromagnetického záření, které může zaznamenat lidské oko. Viditelné světlo je část spektra o vlnových délkách 400–800 nm. Během měření byla oblast viditelná rozdělena do dvou částí, oblast VIS1 a oblast VIS2, podle rozmezí vlnových délek. První oblast VIS1 byla měřena v rozmezí vlnové délky 400–600 nm. Druhá část oblasti viditelného záření byla měřena v rozmezí vlnové délky 600–900 nm. Na obrázku 35 jsou zachycena všechna naměřená spektra ve VIS oblasti s přidávkou daných plynů i měření pouze s čistým CO<sub>2</sub>. Naměřená nižší intenzita byla detekována u měření pouze s čistým CO<sub>2</sub>. V naměřeném emisním spektru můžeme vidět vyznačeny celkem tři identifikované částice emitující ve VIS oblasti.



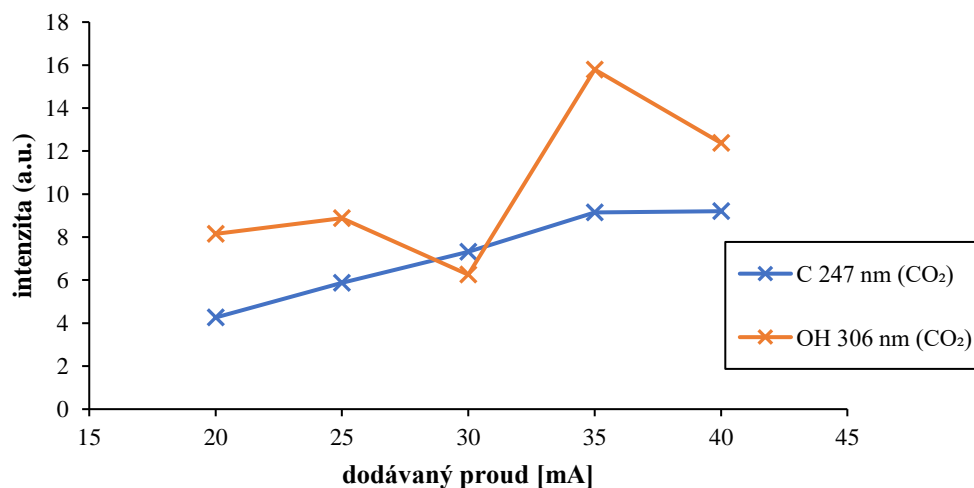
**Obrázek 35** Emisní spektrum VIS oblasti při dodání CO<sub>2</sub> (100 sccm), proudu (30 mA) a přidávkách jednotlivých plynů při průtoku 5 sccm

Všechny detekované částice emitující ve VIS oblasti byly zapsány do tabulky (Tab. 11):

**Tab. 11** Detekované částice v plazmatu pomocí optické emisní spektrometrie emitující ve VIS oblasti

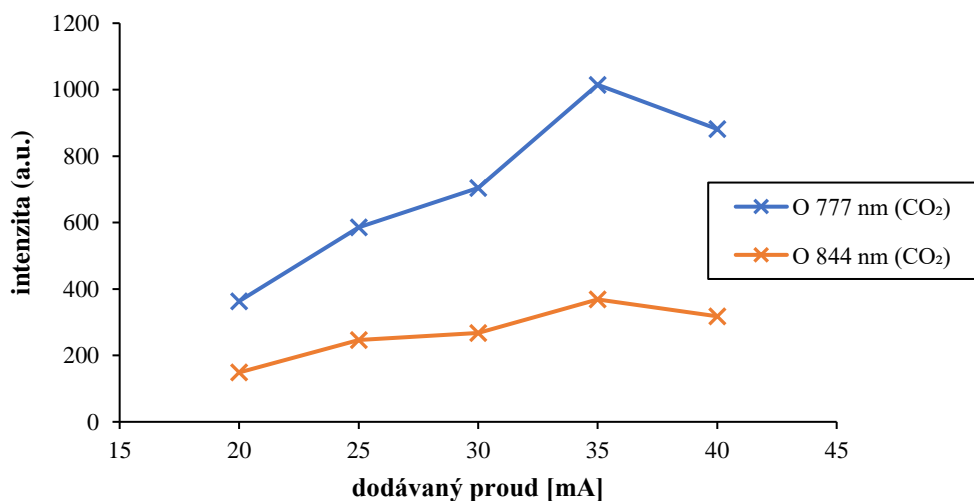
částice	vlnová délka [nm]	částice	vlnová délka [nm]
CO 1-0	412	H	656
C	427	O	777
CO 0-1	483	O	844

Byly sestaveny grafické závislosti detekovaných částic pouze při průtoku čistého  $\text{CO}_2$  a dodání proudu, který se během měření měnil. Na ukázkou byly vybrány tři detekované částice, z toho kyslík při dvou vlnových délkách 777 nm a 844 nm (Obrázek 36 a 37). Na obrázku 36 jsou znázorněny rostoucí trendy dvou emitujících částic C a OH.



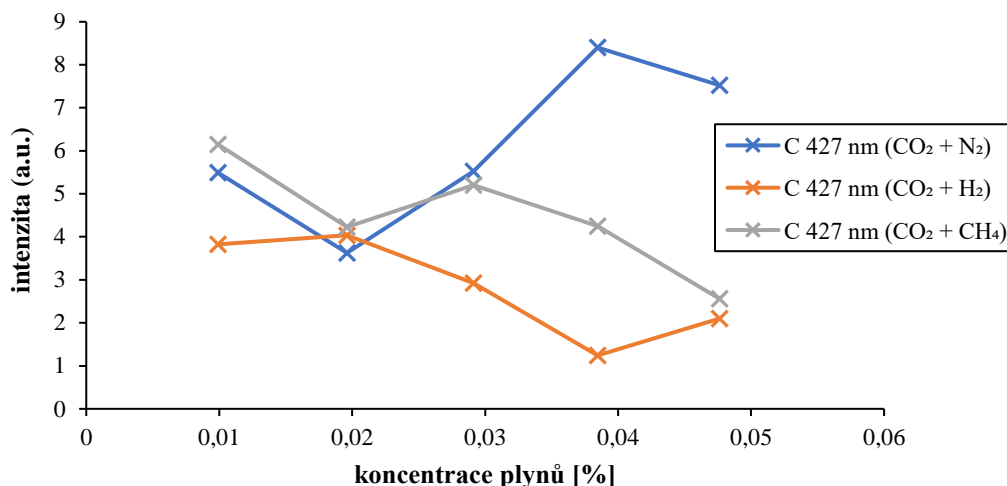
**Obrázek 36** Graf závislosti intenzity vybraných detekovaných částic na změně dodávaného proudu při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm)

Na obrázku 37 můžeme vidět nepatrný vzrůst intenzity kyslíku během změny dodávaného proudu. Díky zvyšování proudu během měření s pouze čistým  $\text{CO}_2$  probíhalo v reaktoru více reakcí, byl tento plyn disociován a více byl tvořen atomární kyslík.



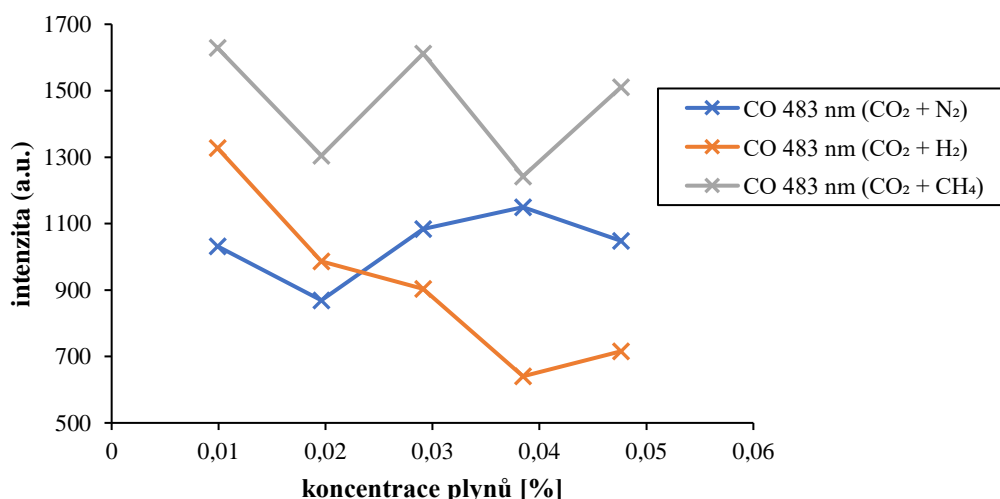
**Obrázek 37** Graf závislosti intenzity atomárního kyslíku (777 nm, 844 nm) na změně dodávaného proudu při průtoku  $\text{CO}_2$  (100 sccm)

Během všech měření byl identifikován uhlík při dvou vlnových délkách 247 nm a 427 nm. Na ukázkou byly znázorněny hodnoty intenzit uhlíku při vlnové délce 427 nm, u kterého byly pozorovány vyšší intenzity emise (Obrázek 38). Nižší intenzita C v případě příměsi vodíku a metanu pravděpodobně znamená, že se uhlík váže do nových (složitějších) sloučenin. V případě příměsi dusíku se nemá uhlík tolik s čím vázat, takže více emituje samostatně.



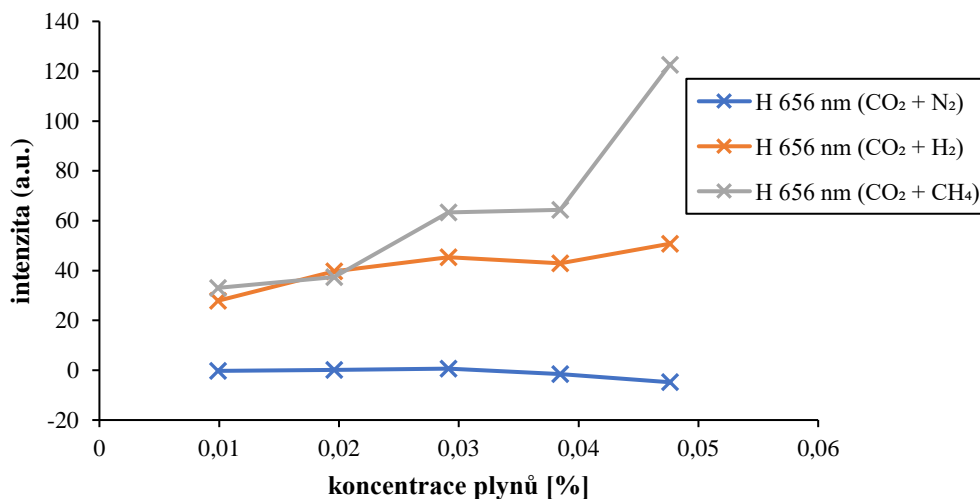
**Obrázek 38** Graf závislosti intenzity uhlíku (427 nm) na změně koncentrace jednotlivých plynů (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) při průtoku CO<sub>2</sub> (100 sccm) a dodávaného proudu (30 mA)

Během všech měření byl identifikován CO při dvou vlnových délkách 412 nm a 483 nm. Na ukázkou byly znázorněny hodnoty intenzit CO při vlnové délce 483 nm, při které byly pozorovány vyšší intenzity emise. Na obrázku 39 můžeme vidět klesající intenzitu záření CO při přidávku vodíku. Díky přidávku vodíku pravděpodobně začalo vznikat více sloučenin, které se tvořily rekombinací CO a H.



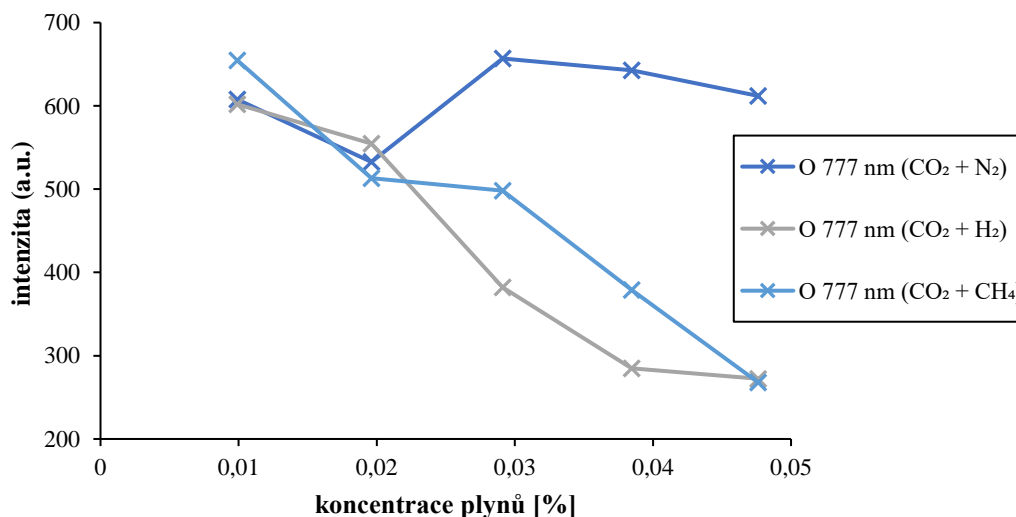
**Obrázek 39** Graf závislosti intenzity CO 0-1 (483 nm) na změně koncentrace jednotlivých plynů (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) při průtoku CO<sub>2</sub> (100 sccm) a dodávaného proudu (30 mA)

Další částice očekávaná, že se objeví v naměřených emisních spektrech, byl atomární vodík. Tento prvek byl nejvíce zaznamenán u měření s přidavkem příměsi metanu, kdy docházelo k disociaci metanu pomocí výboje a vzniku tak atomárního vodíku, který byl detekován. Naopak u měření s přidavkem vodíku, kdy se také předpokládal nárůst koncentrace atomárního vodíku, byla zaznamenaná intenzita jen nepatrně rostoucí (Obrázek 40).



**Obrázek 40** Graf závislosti intenzity atomárního vodíku (656 nm) na změně koncentrace jednotlivých plynů (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) při průtoku CO<sub>2</sub> (100 sccm) a dodávaného proudu (30 mA)

Během jednotlivých měření se změnami průtoků různých plynů byl pozorován pokles intenzity atomárního kyslíku. Při vlnové délce 777 nm byl pozorován větší pokles intenzity atomárního kyslíku než při vlnové délce 844 nm. Největší pokles byl u přidavku vodíku a metanu. Disociací metanu vzniká více vodíku, který může rekombinovat s kyslíkem za vzniku OH radikálu, a proto klesá intenzita atomárního kyslíku (Obrázek 41).



**Obrázek 41** Graf závislosti intenzity atomárního kyslíku (770 nm) na změně koncentrace jednotlivých plynů (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) při průtoku CO<sub>2</sub> (100 sccm) a dodávaného proudu (30 mA)

## 5 ZÁVĚR

Tato práce je zaměřená na diagnostiku plazmatu generovaného ve směsi plynů podobné atmosféře Marsu, která byla laboratorně nasimulovaná ve speciálním plazmovém reaktoru. Byla také zaměřena na procesy iniciované elektrickými výboji v plynných směsích, které se blížily reálným podmínkám na Marsu. Probíhající chemické procesy, vznikající produkty a jejich přeměny byly prostudovány pomocí optické emisní spektrometrie a hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací. Všechna měření proběhla za atmosférického tlaku a při laboratorní teplotě. Hlavním dodávaným plynem do reaktoru byl oxid uhličitý, jako příměs byl přidáván dusík, vodík a metan o různých průtocích. Naměřená hmotnostní spektra byla zaznamenána v rozsahu od 10 do 500 amu, přičemž reálně byly využity pouze hodnoty molekulových hmotností od 15 do 170 amu. U vyšších hodnot molekulových hmotností byla zaznamenána téměř mizivá koncentrace těchto látek ve formě velmi složitých, méně pravděpodobných sloučenin. Hlavními detekovanými produkty ve všech měřeních byly především jednoduché alifatické uhlovodíky, alkoholy a ketony. Základní sloučeniny byly tvořeny pouze v čistém CO<sub>2</sub>, kdy byl zkoumán vliv změny dodávaného proudu (20, 25, 30, 35, 40 mA) s vytvořeným doutnavým výbojem v reaktoru. Detekovanými sloučeninami jsou acetaldehyd C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (44 amu), aceton C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (58 amu), 1,2-etandiol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (62 amu), 1,3-pentadien C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> (68 amu), 2-butenal C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O (70 amu), 2-butanon C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (72 amu), 2-pentalenal C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O (84 amu), 2-pentanon C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O (86 amu) a acetylaceton C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (100 amu). Bylo také zjištěno, že změna proudu nemá výrazný vliv na rozdíl intenzit v hmotnostních spektrech. Tvořící se aromatické sloučeniny byly detekovány 2,5-dimetylfuran C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O (60 amu) a naftalen C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> (128 amu).

Následně proběhla experimentální měření zkoumající vliv přídavku různých plynů se změnou jejich průtoku. Byly vybrány celkem tři plyny, a to N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>. Bylo měřeno za konstantního průtoku CO<sub>2</sub> (100 sccm), dodávaného proudu (30 mA) a vzrůstajícím přídavkem průtoku jednotlivých plynů (1, 2, 3, 4, 5 sccm). Z naměřených intenzit signálu vyplývá, že se zvyšující se koncentrací průtoku jednotlivého dodávaného plynu vzniká větší množství látek s vyšší molekulovou hmotností. Pouze u měření s přídavkem N<sub>2</sub> byly identifikovány dusíkaté sloučeniny. Příkladem dusíkatých sloučenin jsou kyanovodík HCN (27 amu), metanimin CH<sub>3</sub>N (29 amu), dimethylamin C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N (45 amu), benzonitril C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N (103 amu), prolin C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (115 amu) a adenin C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub> (135 amu). Pokles průměrné koncentrace při zvyšování průtoku dusíku byl zaznamenán u sloučeniny serinu (105 amu) a také u nitrobenzenu (123 amu). Při přídavku H<sub>2</sub> byly detekovány dva deriváty furanu, které se pravděpodobně tvořily. Jedná se o 2-metylfuran C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O (82 amu) a 2,5-dimetylfuran C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O (96 amu). Výrazný pokles průměrné koncentrace byl zaznamenán u formaldehydu CH<sub>2</sub>O (30 amu). S přídavkem CH<sub>4</sub> byl pozorován nejvyšší nárůst intenzity signálu a větší koncentrace detekovaných sloučenin. Při přídavku CH<sub>4</sub> byl identifikován také oxid uhlíku C<sub>3</sub>O s molekulovou hmotností 52, který se pravděpodobně tvořil a který se nachází i ve vesmíru. Bylo zjištěno několik sloučenin vyskytujících se u všech tří měření s různými přídavky plynů. Jedná se o formaldehyd CH<sub>2</sub>O (30 amu), metylalkohol CH<sub>4</sub>O (32 amu), propen C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (42 amu), acetaldehyd C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (44 amu), 2-metyl-1-propen C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (56 amu) a aceton C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (58 amu).



Pomocí optické emisní spektrometrie byly analyzovány nejintenzivnější částice emitující v plazmatu ve speciálním plazmovém reaktoru. Díky přísadkům různých příměsí a průtoku  $\text{CO}_2$  bylo zřejmé, že budou detekovány částice C, O, H,  $\text{N}_2$ , OH a další fragmenty emitující v plazmatu. Hlavními detekovanými částicemi byly C (247 nm), OH (306 nm),  $\text{N}_2$  (336 nm), CN (388 nm), CO (412 nm), C (427 nm), CO (483 nm), H (656 nm), O (777 nm) a O (844 nm). Byly nalezeny dvě neznámé látky s vlnovou délkou 297 a 330 nm, které se doposud nepovedlo identifikovat. Pomocí optické emisní spektrometrie bylo zjištěno, že se dusík vyskytoval pouze u měření s přísadkou dusíku ( $\text{N}_2$ , CN,  $\text{N}_2^+$ ). Optickou emisní spektrometrií bylo zjištěno, že s rostoucím přísadkou vodíku a metanu klesala koncentrace některých částic (např. atomárního O či H), protože spolu reagovaly za vzniku nových fragmentů a molekul (OH, aj.), zatímco u přísadku dusíku tento trend nebyl tolik pozorován. S přísadkou dusíku byla pozorována spíše rostoucí koncentrace sledovaných částic.

Výsledky dané práce experimentálně prokázaly tvorbu sloučenin, které mohou být součástí živých organismů, a to v podmínkách obdobných jako panují na planetě Mars. Důkazem jsou tvořící se biogenní sloučeniny důležité k životu jako například serin, prolin a adenin, které byly identifikovány a pravděpodobně se tvořily během experimentu. Bylo by zajímavé i nadále experimentálně zkoumat atmosféru Marsu v laboratorním měřítku pro pochopení této zajímavé planety a zjistit tak, zda by mohl na planetě Mars existovat život.

## 6 SEZNAM LITERATURY

- [1] Henry Cavendish (10. 10. 1731 - 24. 2. 1810), Copyright © 2021. *E-ChemBook/E-ChemBook: Multimediální učebnice chemie* [online]. Devsaran [cit. 2021-04-10]. Dostupné z: <http://www.e-chembook.eu/henry-cavendish>
- [2] KUBALA, Petr, ©2017. Na měsíci Titan mohly být podmínky k životu. *Exoplanety* [online]. exoplanety: exoplanety, 30. 6. 2009 [cit. 2021-04-03]. Dostupné z: <https://www.exoplanety.cz/2009/06/30/titan-a-zivot/>
- [3] FERUS, Martin, Fabio PIETRUCCHI, Antonino Marco SAITTA, Antonín KNÍŽEK, Petr KUBELÍK, Ondřej IVANEK, Violetta SHESTIVSKA a Svatopluk CIVIŠ, 2017. Formation of nucleobases in a Miller–Urey reducing atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 114(17), 4306-4311 [cit. 2021-4-25]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1700010114
- [4] Planety. *Planety* [online]. [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <http://www.planety.8u.cz/pages/deleni.html>
- [5] SADIL, Josef. *Planeta Mars*. Praha: Orbis, 1956. Dostupné také z: <https://dnnt.mzk.cz/uuid/uuid:acaa36d0-73a2-11e4-9e20-005056827e52>
- [6] Mars – Solar System Exploration: NASA science, 1998. *Solar System Exploration: NASA science* [online]. Washington: NASA Agency Privacy Act Officer, 17. 4. 2018 [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/planets/mars/in-depth/>
- [7] Mars – Educational facts and history of the planet Mars, 2018. *The Nine Planets Solar System Tour* [online]. Nine Planets [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <https://nineplanets.org/mars.html>
- [8] Mars Facts – Interesting Facts about Planet Mars, © Copyright 2019. *Space Facts - Interesting Facts about Space* [online]. Space Facts [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <https://space-facts.com/mars/>
- [9] Overview | Venus - NASA Solar System Exploration. *Home - NASA Solar System Exploration* [online]. National Aeronautics and Space Administration [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/planets/venus/overview/>
- [10] Venus Facts - Interesting Facts about Planet Venus, © Copyright 2019. *Space Facts - Interesting Facts about Space* [online]. Space Facts [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://space-facts.com/venus/>
- [11] Overview | Earth - NASA Solar System Exploration. *Home - NASA Solar System Exploration* [online]. National Aeronautics and Space Administration [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/planets/earth/overview/>
- [12] Earth Facts - Interesting Facts about Planet Earth, © Copyright 2019. *Space Facts - Interesting Facts about Space* [online]. Space Facts [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://space-facts.com/earth/>

- [13] In Depth | Titan - NASA Solar system Exploration. *Home - NASA Solar System Exploration* [online]. National Aeronautics and Space Administration [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/moons/saturn-moons/titan/in-depth/>
- [14] PLANKENSTEINER, K., REINER, H., RODE, B.M., et al. Discharge experiments simulating chemical evolution on the surface of Titan. *Icarus*. 2007, vol. 187, n. 2, p. 616-619. ISSN 0019-1035.
- [15] KOVÁCS, T., TURÁNYI, T. Chemical reactions in the Titan's troposphere during lightning. *Icarus*. 2010, vol. 207, p. 938–947. ISSN 0019-1035.
- [16] Mars Facts – Interesting Facts about Planet Mars, © Copyright 2019. *Space Facts - Interesting Facts about Space* [online]. Space Facts [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://space-facts.com/moons/titan/>
- [17] Popis Marsu, ©2020. *Astronomia – astronomický server Fakulty pedagogické ZČU v Plzni* [online]. KMT FPE ZČU v Plzni [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <http://planety.astro.cz/mars/1132-popis-marsu>
- [18] ESA – ExoMars discovers new gas and traces water loss on Mars. *European Space Agency* [online]. Evropská kosmická agentura [cit. 2021-02-23]. Dostupné z: [https://www.esa.int/About\\_Us/ESAC/ExoMars\\_discovers\\_new\\_gas\\_and\\_traces\\_water\\_loss\\_on\\_Mars](https://www.esa.int/About_Us/ESAC/ExoMars_discovers_new_gas_and_traces_water_loss_on_Mars)
- [19] Wan, W.X., Wang, C., Li, C.L. a kol. První čínská mise na Mars. *Nat Astron* 4, 721 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41550-020-1148-6>
- [20] Mars 2020 Perseverance Rover – NASA Mars, 2021. *NASA* [online]. National Aeronautics and Space Administration NASA Official: Brian Dunbar [cit. 2021-04-10]. Dostupné z: <https://mars.nasa.gov/mars2020/>
- [21] Home | Emirates Mars Mission, © 2021. *Home / Emirates Mars Mission* [online]. UAE Space Agency [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: <https://www.emiratesmarsmission.ae/journey>
- [22] STACH, Vojtěch. *Plazma – čtvrté skupenství hmoty*. Praha: SPN, 1989. Dostupné také z: <https://dnnt.mzk.cz/uuid/uuid:6acd4060-db6b-11e8-a5a4-005056827e52>
- [23] SCHMIEDT, Lukáš. *Úvod do fyziky plazmatu* [online]. [2006] [cit. 2021-02-23]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/?p=0>
- [24] FITZPATRICK, Richard, 2014. Plasma Physics: An Introduction. *Plasma Physics* [online]. Plasma Physics: CRC Press, Taylor & Francis Group [cit. 2021-02-23]. Dostupné z: <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/plasma/Plasma/index.html>
- [25] Chen F.: *Úvod do fyziky plazmatu*, Academia, Praha, 1984.
- [26] MARTIŠOVITŠ, V.: *Základy fyziky plazmy*, skripta, Univerzita Komenského, Bratislava, 2001.
- [27] KRACÍK, J., Slavík, J. B., Tobiáš, J.: *Elektrické výboje*, SNTL Praha, 1964.
- [28] HOWATSON, A. M.: *An Introduction to Gas Discharges*, Pergamon Press, 1965

- [29] PAPOULAR, R.: Electrical Phenomena in gases, Iliffe Books London, 1965
- [30] KRACÍK, Tichý, Slavík: Elektronika (Výboje elektřiny v plynech), SNTL Praha, 1957.
- [31] GROSS, B.: Technika plazmatu, VUT Brno, 1985
- [32] AUBRECHT, V.; Gross, B.: *Fyzika a diagnostika plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. 31 s.
- [33] *Diagnostika plazmatu výboje ve vodných roztocích a jeho aplikace* [online], 2011. Brno [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=37067](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=37067). Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [34] GROSS, Boleslav. *Elektrické výboje v plynech*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1967. Dostupné také z: <https://dnnt.mzk.cz/uuid/uuid:49ddae80-fbb7-11e5-8d5f-005056827e51>
- [35] WENHEIMER, Michael R. Fundamentals of plasma chemistry and technology, by Herman V. Boenig, 1988, 417 pages, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA., USA, \$85.00 U.S. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* [online]. 1990, 68(1), 174-174 [cit. 2021-01-06]. ISSN 00084034. Dostupné z: doi:10.1002/cjce.5450680123
- [36] *Paschenův zákon* [online], 2018. Brno [cit. 2021-03-26]. Dostupné z: [https://is.muni.cz/el/1431/jaro2019/F8720/um/Paschenuv\\_zakon.pdf](https://is.muni.cz/el/1431/jaro2019/F8720/um/Paschenuv_zakon.pdf). Studijní materiál. Masarykova univerzita v Brně, fakulta přírodovědecká.
- [37] *Plazma – 4. skupenství látky* [online]. Plzeň [cit. 2021-03-26]. Dostupné z: [https://kfy.zcu.cz/export/sites/kfy/dokumenty/AFY/AFY\\_v2.pdf](https://kfy.zcu.cz/export/sites/kfy/dokumenty/AFY/AFY_v2.pdf). Studijní materiál. Fakulta aplikovaných věd západočeské univerzity v Plzni.
- [38] Earl W.McDaniel, J.B.A. Mitchel, M. Eugene Rudd, *Atomic Collisions Heavy Particle Projectiles*, Wiley-Interscience, 1993
- [39] M.R. Flannery, from *Molecular Processes in Space*, Plenum publishing Corporation, 1990
- [40] MAZANKOVA, V., L. TOROKOVA, F. KRCMA, N. J. MASON a S. MATEJCIK, 2016. The Influence of CO<sub>2</sub> Admixtures on the Product Composition in a Nitrogen-Methane Atmospheric Glow Discharge Used as a Prebiotic Atmosphere Mimic. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* [online]. 46(4), 499-506 [cit. 2021-04-11]. ISSN 0169-6149. Dostupné z: doi:10.1007/s11084-016-9504-3
- [41] TOROKOVA, L., J. WATSON, F. KRCMA, V. MAZANKOVA, N. J. MASON, G. HORVATH a S. MATEJCIK, 2015. Gas Chromatography Analysis of Discharge Products in N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Gas Mixture at Atmospheric Pressure: Study of Mimic Titan's Atmosphere. *Contributions to Plasma Physics* [online]. 55(6), 470-480 [cit. 2021-04-09]. ISSN 08631042. Dostupné z: doi:10.1002/ctpp.201400052

- [42] BROWN, T. L., Jr. LEMAY, H. EUGENE, & BURSTEN, B. EDWARD, ©2000. *Chemistry: The Central Science: Hill, James C, Bruce E. Bursten, H E. LeMay, and Theodore L. Brown*. 8th edition. New Jersey: Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J. ISBN 0130103101.
- [43] TINGEY, G. L., 1966. Kinetics of the Water—Gas Equilibrium Reaction. I. The Reaction of Carbon Dioxide with Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 70(5), 1406-1412 [cit. 2021-4-25]. ISSN 0022-3654. Dostupné z: doi:10.1021/j100877a011
- [44] KLOUDA, Pavel, 2003. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 132 s.: il. ISBN 80-86369-07-2.
- [45] ELLIS, A. N. D., MATTHEW, CH. A. *Proton transfer reaction mass spectrometry: principles and applications*. Chichester, West Sussex: Wiley, 2014. 366 p. ISBN 978-1-118-68412-2.
- [46] GROSS, Jürgen H. *Mass spectrometry: a textbook*. Berlin: Springer, 2004, xviii, 518 s.: il. ISBN 3-540-40739-1.
- [47] ANONYMOUS, 1946. Proceedings of the American Physical Society. *Physical Review* [online]. 69(11-12), 674-674 [cit. 2021-01-06]. DOI: 10.1103/PhysRev.69.674. ISSN 0031899X. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.69.674>
- [48] JANČÁŘOVÁ, Irena, Luděk JANČÁŘ a Mendelova zemědělská a lesnická univerzita. *Analytická chemie*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2003. ISBN 80-7157-647-6. Dostupné také z: <https://dnnt.mzk.cz/uuid/uuid:6719bca0-a0de-11e2-9a08-005056827e52>
- [49] *Optická emisní spektroskopie plazmatu*. Brno. Studijní materiál. Vysoké učení technické v Brně.

## 7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

CNSA	Čínská národní vesmírná agentura (China National Space Administration)
DAN	Dynamic Albedo of Neutrons
ESA	Evropská kosmická agentura (European Space Agency)
GC	plynová chromatografie (gas chromatography)
MER	Mars Exploration Rover
MSL	Mars Science Laboratory
NASA	Národní úřad pro letectví a vesmír (National Aeronautics and Space Administration)
OES	optická emisní spektrometrie
PTR-MS	hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací
RAD	Radiation Assessment Detector
RAT	Rock Abrasion Tool
TGO	Trace Gas Orbiter
TOF	analyzátor doby letu (Time of flight)
VN	vysoké napětí
vr/mm	počet vrypů na milimetr
$e$	náboj elektronu
$\varepsilon_0$	permitivita vakua
$h_D$	charakteristická délka elektrostatického odstínění (tzv. Debyova délka)
$k_B$	Boltzmanova konstanta [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$l$	lineární rozměry plazmatu
$m/z$	poměr hmotnosti a náboje
$N_D$	celkový počet nabitých částic v Debyově kouli (tzv. plazmatický parametr)
$n_e$	koncentrace elektronů
$T_e$	teplota elektronů [K]
$U_z$	zápalné napětí